



This is a digital copy of a book that was preserved for generations on library shelves before it was carefully scanned by Google as part of a project to make the world's books discoverable online.

It has survived long enough for the copyright to expire and the book to enter the public domain. A public domain book is one that was never subject to copyright or whose legal copyright term has expired. Whether a book is in the public domain may vary country to country. Public domain books are our gateways to the past, representing a wealth of history, culture and knowledge that's often difficult to discover.

Marks, notations and other marginalia present in the original volume will appear in this file - a reminder of this book's long journey from the publisher to a library and finally to you.

### Usage guidelines

Google is proud to partner with libraries to digitize public domain materials and make them widely accessible. Public domain books belong to the public and we are merely their custodians. Nevertheless, this work is expensive, so in order to keep providing this resource, we have taken steps to prevent abuse by commercial parties, including placing technical restrictions on automated querying.

We also ask that you:

- + *Make non-commercial use of the files* We designed Google Book Search for use by individuals, and we request that you use these files for personal, non-commercial purposes.
- + *Refrain from automated querying* Do not send automated queries of any sort to Google's system: If you are conducting research on machine translation, optical character recognition or other areas where access to a large amount of text is helpful, please contact us. We encourage the use of public domain materials for these purposes and may be able to help.
- + *Maintain attribution* The Google "watermark" you see on each file is essential for informing people about this project and helping them find additional materials through Google Book Search. Please do not remove it.
- + *Keep it legal* Whatever your use, remember that you are responsible for ensuring that what you are doing is legal. Do not assume that just because we believe a book is in the public domain for users in the United States, that the work is also in the public domain for users in other countries. Whether a book is still in copyright varies from country to country, and we can't offer guidance on whether any specific use of any specific book is allowed. Please do not assume that a book's appearance in Google Book Search means it can be used in any manner anywhere in the world. Copyright infringement liability can be quite severe.

### About Google Book Search

Google's mission is to organize the world's information and to make it universally accessible and useful. Google Book Search helps readers discover the world's books while helping authors and publishers reach new audiences. You can search through the full text of this book on the web at <http://books.google.com/>



## Über dieses Buch

Dies ist ein digitales Exemplar eines Buches, das seit Generationen in den Regalen der Bibliotheken aufbewahrt wurde, bevor es von Google im Rahmen eines Projekts, mit dem die Bücher dieser Welt online verfügbar gemacht werden sollen, sorgfältig gescannt wurde.

Das Buch hat das Urheberrecht überdauert und kann nun öffentlich zugänglich gemacht werden. Ein öffentlich zugängliches Buch ist ein Buch, das niemals Urheberrechten unterlag oder bei dem die Schutzfrist des Urheberrechts abgelaufen ist. Ob ein Buch öffentlich zugänglich ist, kann von Land zu Land unterschiedlich sein. Öffentlich zugängliche Bücher sind unser Tor zur Vergangenheit und stellen ein geschichtliches, kulturelles und wissenschaftliches Vermögen dar, das häufig nur schwierig zu entdecken ist.

Gebrauchsspuren, Anmerkungen und andere Randbemerkungen, die im Originalband enthalten sind, finden sich auch in dieser Datei – eine Erinnerung an die lange Reise, die das Buch vom Verleger zu einer Bibliothek und weiter zu Ihnen hinter sich gebracht hat.

## Nutzungsrichtlinien

Google ist stolz, mit Bibliotheken in partnerschaftlicher Zusammenarbeit öffentlich zugängliches Material zu digitalisieren und einer breiten Masse zugänglich zu machen. Öffentlich zugängliche Bücher gehören der Öffentlichkeit, und wir sind nur ihre Hüter. Nichtsdestotrotz ist diese Arbeit kostspielig. Um diese Ressource weiterhin zur Verfügung stellen zu können, haben wir Schritte unternommen, um den Missbrauch durch kommerzielle Parteien zu verhindern. Dazu gehören technische Einschränkungen für automatisierte Abfragen.

Wir bitten Sie um Einhaltung folgender Richtlinien:

- + *Nutzung der Dateien zu nichtkommerziellen Zwecken* Wir haben Google Buchsuche für Endanwender konzipiert und möchten, dass Sie diese Dateien nur für persönliche, nichtkommerzielle Zwecke verwenden.
- + *Keine automatisierten Abfragen* Senden Sie keine automatisierten Abfragen irgendwelcher Art an das Google-System. Wenn Sie Recherchen über maschinelle Übersetzung, optische Zeichenerkennung oder andere Bereiche durchführen, in denen der Zugang zu Text in großen Mengen nützlich ist, wenden Sie sich bitte an uns. Wir fördern die Nutzung des öffentlich zugänglichen Materials für diese Zwecke und können Ihnen unter Umständen helfen.
- + *Beibehaltung von Google-Markenelementen* Das "Wasserzeichen" von Google, das Sie in jeder Datei finden, ist wichtig zur Information über dieses Projekt und hilft den Anwendern weiteres Material über Google Buchsuche zu finden. Bitte entfernen Sie das Wasserzeichen nicht.
- + *Bewegen Sie sich innerhalb der Legalität* Unabhängig von Ihrem Verwendungszweck müssen Sie sich Ihrer Verantwortung bewusst sein, sicherzustellen, dass Ihre Nutzung legal ist. Gehen Sie nicht davon aus, dass ein Buch, das nach unserem Dafürhalten für Nutzer in den USA öffentlich zugänglich ist, auch für Nutzer in anderen Ländern öffentlich zugänglich ist. Ob ein Buch noch dem Urheberrecht unterliegt, ist von Land zu Land verschieden. Wir können keine Beratung leisten, ob eine bestimmte Nutzung eines bestimmten Buches gesetzlich zulässig ist. Gehen Sie nicht davon aus, dass das Erscheinen eines Buchs in Google Buchsuche bedeutet, dass es in jeder Form und überall auf der Welt verwendet werden kann. Eine Urheberrechtsverletzung kann schwerwiegende Folgen haben.

## Über Google Buchsuche

Das Ziel von Google besteht darin, die weltweiten Informationen zu organisieren und allgemein nutzbar und zugänglich zu machen. Google Buchsuche hilft Lesern dabei, die Bücher dieser Welt zu entdecken, und unterstützt Autoren und Verleger dabei, neue Zielgruppen zu erreichen. Den gesamten Buchtext können Sie im Internet unter <http://books.google.com> durchsuchen.



BIOCHEM.  
LIBRARY



THE LIBRARY  
OF  
THE UNIVERSITY  
OF CALIFORNIA

EMIL FISCHER COLLECTION

PRESENTED BY HIS SON

0

Prof. Hermann Fischer  
Basol  
Basel, 1882

**Franz Reindl,**  
königl. Lehrer der Chemie.







**Jahresbericht**  
über die Fortschritte  
der  
reinen, pharmaceutischen und technischen  
**Chemie,**  
**Physik, Mineralogie und Geologie.**

---

Bericht über die Fortschritte  
der  
Chemie und verwandter Theile anderer  
Wissenschaften.

---

**Für 1863.**

---

**Glessen.**  
J. Ricker'sche Buchhandlung.  
**1864.**

# Jahresbericht

über die Fortschritte

der

## Chemie

und verwandter Theile anderer Wissenschaften.

Unter Mitwirkung von

C. Bohn, Th. Engelbäch, A. Knop

herausgegeben von

**Heinrich Will.**

---

**Für 1863.**

---

**Giessen.**

**J. Ricker'sche Buchhandlung.**

**1864.**



**Chemistry Lib.**

CHEMISTRY  
LIBRARY

BIOCHEM  
LIBRARY

Für den vorliegenden Jahresbericht über die Fortschritte der Chemie und verwandter Theile anderer Wissenschaften haben bearbeitet :

Prof. Bohn den Bericht über die auf spezifische Wärme und spezifisches Volum bezüglichen Untersuchungen von Groshans, Pape und Regnault ;

Prof. Engelbach den Bericht über die anderen Theile der physikalischen Chemie, über allgemeine Chemie, einen Theil der unorganischen Chemie und über technische Chemie ;

Prof. Will, außer der Redaction des Ganzen, den Bericht über einen Theil der unorganischen Chemie, über die gesammte organische Chemie und über analytische Chemie ;

Prof. Knop, den Bericht bezüglich der Krystallographie, Mineralogie und chemischen Geologie.

Die Zusammenstellung der Litteratur wurde zum Theil von Prof. Kopp, zum Theil von Prof. Engelbach besorgt.

H. Will.

M643223





# Inhaltsverzeichnis.

---

## Allgemeine und physikalische Chemie.

<b>Krystallogenie</b>	1
<b>Krystallographie</b>	1
<b>Krystallophysik</b>	2
Beziehungen zwischen Krystallform und Zusammensetzung	2
<b>Allgemeine theoretisch-chemische Betrachtungen</b>	5
<b>Bestimmung des spec. Gewichts fester und flüssiger Körper</b>	14
Beziehungen zwischen Zusammensetzung und dem spec. Gewicht bei festen und flüssigen Körpern	15
<b>Bestimmung des spec. Gewichts von Dämpfen</b>	16
Dampfdichte im leeren und im gaserfüllten Raum	18
<b>Diffusion von Gasen</b>	19
Diffusion von Gasen durch Metalle bei hoher Temperatur	23
Einfluß derselben bei der Anwendung von Luftpyrometern	23
Zersetzungen von Gasen und Dämpfen durch höhere Temperatur	27
<b>Beziehungen zwischen Zusammensetzung, Dampfdichte und flüssigem spec. Volum</b>	31
Veränderlichkeit der Dampfdichte	35
Abnorme Dampfdichten	37
<b>Spec. Wärme fester Körper</b>	43
Beziehungen zwischen Zusammensetzung und spec. Wärme bei festen Körpern	43
<b>Ausdehnung von Flüssigkeiten</b>	52
<b>Spec. Wärme von Flüssigkeiten</b>	53
<b>Erscheinungen beim Sieden von Flüssigkeiten</b>	57
Ueberhitzen von Flüssigkeiten	58
Destillation von Gemischen	59
<b>Verdampfung</b>	62

Spannkraft von Dämpfen im leeren Raum . . . . .	68
Spannkraft von Dämpfen im gaserfüllten Raum . . . . .	70
Spannkraft der Dämpfe aus gemengten Flüssigkeiten . . . . .	71
Einfluß des Aggregatzustandes eines Körpers auf die Spannkraft seines Dampfes . . . . .	73
Spannkraft der Luft . . . . .	74
Latente Wärme der Dämpfe . . . . .	74
Spec. Wärme elastisch-flüssiger Körper . . . . .	77
Beziehungen der spec. Wärme elastisch-flüssiger Körper und ihrer Dichte oder ihrem Atomgewicht . . . . .	83
Compressibilität der Gase . . . . .	88
Absorption von Gasen . . . . .	89
Absorption von Gasen durch feste Körper . . . . .	89
Absorption von Gasen durch Glasflüsse . . . . .	91
Absorption von Gasen durch Flüssigkeiten . . . . .	91
Lösungen . . . . .	94
Einfluß des Drucks auf Löslichkeit . . . . .	94
Diffusion von Lösungen . . . . .	97
Gefrieren gefärbter Lösungen . . . . .	97
Optisch-chemische Untersuchungen :	
Optische Eigenschaften chemischer Verbindungen . . . . .	98
Chemische Wirkungen des Lichts . . . . .	101
Actinometrie . . . . .	101
Diactinismus; chemische Spectra der Metalle . . . . .	104
Spectralanalyse und Verwandtes . . . . .	109
Auf Electricität bezügliche Untersuchungen :	
Fortpflanzung der Electricität in Gasen . . . . .	114
Dynamik des galvanischen Stroms . . . . .	115
Wärmeeffect des galvanischen Stroms . . . . .	115
Electrochemische Zersetzung unlöslicher Substanzen . . . . .	115

### Unorganische Chemie.

Allgemeines . . . . .	118
Constitution von Säuren und Basen . . . . .	118
Säuren mit condensirten Radicalen . . . . .	119
Affinität von Basen und Säuren . . . . .	120
Sauerstoff . . . . .	123
Activer und inactiver Sauerstoff . . . . .	123
Ozon . . . . .	125
Wasserstoff; Ozonwasserstoff . . . . .	143
Wasser . . . . .	143
Wasserstoffhyperoxyd . . . . .	143
Kohlenstoff; Kohlensäure . . . . .	145
Phosphor; Phosphorsäure . . . . .	145

Künstliche Bildung natürlicher phosphors. Salze . . . . .	145
Schwefel . . . . .	146
Unterschweflige Säure . . . . .	149
Polythionsäuren . . . . .	150
Schweflige Säure . . . . .	151
Schwefelsäure . . . . .	151
Selen; Selenige Säure . . . . .	153
Jod . . . . .	153
Jodschwefel . . . . .	153
Brom; Ueberbromsäure . . . . .	154
Brommetalle . . . . .	155
Bromkohlen Säure . . . . .	155
Chlor; Chlorbrom . . . . .	156
Chlor. Kali . . . . .	157
Fluor . . . . .	158
Zersetzung von Fluornatrium . . . . .	158
Stickstoff . . . . .	158
Salpetrige und Salpetersäure . . . . .	159
Salpetrigs. Salze . . . . .	160
Verbindungen von salpetriger und chlorsalpetriger Säure	
mit Chlormetallen . . . . .	164
Atmosphärische Luft . . . . .	167
Ammoniak . . . . .	171
Jodammonium . . . . .	173
Jodammoniumjodid . . . . .	173
Chlorammonium . . . . .	174
Metalle im Allgemeinen :	
Passivität der Metalle . . . . .	175
Quadrantoxys . . . . .	176
Kalium; Kaliumverbindungen . . . . .	177
Natrium; Natronhydrat . . . . .	178
Natriumsalze . . . . .	179
Kalium- und Natrium-Subchlorid . . . . .	181
Hyperoxyde der Alkalimetalle . . . . .	182
Lithium; kohlen. Lithion . . . . .	182
Rubidium und Cäsium . . . . .	182
Rubidium; Rubidiumsalze . . . . .	185
Cäsium . . . . .	186
Wirkung von Alkalisalzen . . . . .	189
Baryum; Schwefelbaryum . . . . .	189
Calcium; unterschwefligs. Kalk . . . . .	189
Magnesium . . . . .	190
Magnesia und Magnesiumsalze . . . . .	191
Aluminium; Thonerde . . . . .	193
Zersetzung des Kryoliths . . . . .	193



Thorium; Thorerde	194
Wadium; Wadiumoxyd	199
Silicium	201
Siliciumverbindungen : Kieselcalcium, Silicon, Lencen	203
Kieselflußsäure und Kieselfluoralkalimetalle	209
Glas	209
Titan; Titanverbindungen	210
Künstliche Darstellung von Rutil und Brookit	211
Wolfram; Wolframverbindungen	213
Molybdän; molybdäns. Salze	217
Vanadin; Vanadinsäure und andere Vanadinverbindungen	219
Chrom; Chromoxydsalze	223
Chromsäure	224
Chromschwefelsäure	226
Chlorchromsäure	227
Mangan; Manganverbindungen	228
Uebermangansäure	228
Arsen; Arsenverbindungen	230
Antimon	232
Tellur	235
Wismuth	236
Zink; Zinkoxydhydrat	236
Indium	236
Zinn; Zinnverbindungen	239
Blei	240
Bleiverbindungen	242
Thallium	245
Thalliumverbindungen	251
Wirkung des Thalliums	255
Eisen; Eisenverbindungen	256
Roheisen	260
Stahl	262
Kobalt	265
Kobaltverbindungen	266
Nickel	269
Kupfer	270
Kupferverbindungen	271
Quecksilber; Quecksilberoxyd	279
Amalgame	280
Silber	283
Silberverbindungen	284
Gold	288
Platin	289
Platinmetalle im Allgemeinen	290
Osmium	295

## Organische Chemie.

<b>Allgemeines : Beziehungen der physikalischen Eigenschaften</b>	
zur rationellen Formel . . . . .	808
<b>Isomerie und Constitution organischer Verbindungen . . . . .</b>	805
<b>Cyanverbindungen . . . . .</b>	805
Zersetzung von Cyanverbindungen durch Electricität . . . . .	805
Blausäure . . . . .	806
Ferrocyankalium . . . . .	807
Ferridcyanwasserstoff . . . . .	808
Nitroprussidnatrium . . . . .	809
Cyanphosphor . . . . .	809
Cyanharnstoff und Dicyansäure . . . . .	810
Schwefelcyanverbindungen . . . . .	812
Chromschwefelcyanverbindungen . . . . .	818
<b>Säuren und dahin Gehöriges . . . . .</b>	815
Synthese organischer Säuren . . . . .	815
Hyperoxyde von Säureradicalen . . . . .	815
Ameisensäure : Formamid . . . . .	819
Essigsäure . . . . .	820
Essigsäureanhydrid . . . . .	821
Bromacetyl . . . . .	821
Bromessigsäure . . . . .	828
Essigs. Aethyl und daraus entstehende Körper . . . . .	828
Quecksilberacetamid . . . . .	825
Aldehyd . . . . .	826
Aceton . . . . .	827
Acetalminsäure . . . . .	829
Buttersäure . . . . .	830
Flüchtige fette Säuren der Cocosbutter . . . . .	831
Laurinsäure . . . . .	831
Säuren des Mohnöls . . . . .	838
Säuren der Shea-Butter . . . . .	838
Stearinsäure . . . . .	834
Erucasäure . . . . .	835
Hyänsäure . . . . .	835
Benzoesäure und deren Derivate . . . . .	837
Benzoesäureanhydrid . . . . .	837
Benzoylwasserstoff . . . . .	837
Bittermandelwasser . . . . .	839
Paranitrobenzoesäure (Nitrodracylsäure) . . . . .	839
Paraoxybenzoesäure . . . . .	843
Azobenzoesäure . . . . .	844
Hippursäure . . . . .	848
Salicylsäure . . . . .	849

Salicylige Säure . . . . .	849
Chrysanissäure . . . . .	849
Zimmtsäure . . . . .	851
Eugetinsäure . . . . .	852
Cuminol . . . . .	854
Oxalsäure . . . . .	855
Oxamid . . . . .	855
Aethyl- und Diäthyloxaminsäure . . . . .	855
Mellithsäure . . . . .	856
Carballylsäure . . . . .	857
Sebaminsäure . . . . .	858
Glycolsäure . . . . .	858
Glycocoll . . . . .	861
Diglycolsäure . . . . .	862
Glyoxylsäure . . . . .	865
Milchsäure . . . . .	870
Pyrotraubensäure . . . . .	873
Leucinsäure . . . . .	875
Äpfelsäure . . . . .	878
Isomal- und Isomaleinsäure . . . . .	878
Chlormaleinsäure . . . . .	880
Weinsäure und Traubensäure . . . . .	880
Desoxalsäureäthyläther . . . . .	883
Citronensäure . . . . .	884
Citraconsäure . . . . .	885
Schleimsäure . . . . .	887
Chelidonsäure . . . . .	887
Pyrogallussäure . . . . .	889
Catechin . . . . .	889
Thiochronsäure . . . . .	890
Phtalsäure . . . . .	893
Camphersäure . . . . .	898
Camphresinsäure . . . . .	895
Larixinsäure . . . . .	401
Abietinsäure . . . . .	402
Organische Basen . . . . .	408
Anzahl der Derivate des Ammoniaks . . . . .	408
Basen aus Jodstickstoff . . . . .	403
Methylamin . . . . .	406
Trimethylamin . . . . .	407
Aethyl-, Diäthyl- und Triäthylamin . . . . .	408
Phenylbasen und Verwandtes . . . . .	410
Anilin (Nitrobenzol) . . . . .	410
Metallanile . . . . .	411
Arsenanilid . . . . .	414

Verbindungen von Anilin mit Chinon und Chloranil . . . . .	415
Rosanilin (Anilinroth) . . . . .	416
Triphenyl-Rosanilin (Anilinblau) . . . . .	417
Mauveïn (Anilinpurpur) . . . . .	420
Anilinviolett . . . . .	421
Phenylendiamine . . . . .	421
Hydrazobenzol . . . . .	424
Toluidin . . . . .	425
Acetotoluid . . . . .	428
Chinolin . . . . .	429
Mit Chinolin und Leucolin verwandte Basen . . . . .	429
Naphtylamin . . . . .	431
Sulfurete der Pflanzenbasen . . . . .	433
Coniin . . . . .	434
Conydrin . . . . .	435
Azoconydrin . . . . .	437
Piperidin . . . . .	439
Nicotin . . . . .	441
Chinin . . . . .	442
Chinidin . . . . .	443
Morphin . . . . .	444
Narcotin . . . . .	445
Strychnin und Brucin . . . . .	447
Cocain . . . . .	447
Atropin . . . . .	447
Solanin . . . . .	450
Aconitin . . . . .	450
Berberin . . . . .	451
Hydroberberin . . . . .	452
Hydrastin . . . . .	455
Lycin . . . . .	456
Mercurialin . . . . .	457
Alkohole und dahin Gehöriges . . . . .	457
Bildung zusammengesetzter Aether . . . . .	457
Diagnose der Alkohole . . . . .	463
Erkennung der Reinheit der Alkohole . . . . .	464
Eigenschaften von Alkoholen verschiedenen Ursprungs . . . . .	465
Einwirkung von Alkoholen auf zusammengesetzte Aether . . . . .	466
Verhalten von Alkoholen u. s. w. gegen Schwefel . . . . .	467
Polyatomige Alkohole . . . . .	468
Alkoholradicale . . . . .	468
Metallverbindungen von Alkoholradicalen . . . . .	469
Zinkmethyl . . . . .	475
Bleimethyl . . . . .	475
Zinkäthyl . . . . .	477

<b>Aethyl- und Aethylenverbindungen</b>	479
Siliciumäthyl und Aether der Kieselsäure	479
Jodäthyl	480
Salpetrigs. Aethyl	481
Salpeters. Aethyl	482
Schwefeläthyl	483
Sulfokohlens. Aethyl	483
Benzoës. Aethyl-Mercaptan	483
Dreibasischer Ameisenäther	484
Chlorjodäthylen	485
Glycol (Aethylen-Alkohol)	485
Aethylenoxyd und Polyäthylen-Alkohole	485
Aethylenoxychlorid	490
Aethylensulfür	491
Kohlenwasserstoffe aus Zinkäthyl und Jodallyl	492
<b>Propyl- und Propylenverbindungen</b>	494
Jodpropyl	494
Chlorjodpropylen	494
<b>Allyl- und Allylenverbindungen</b>	494
Jodallyl	494
Myrons. Kali, Cyanallyl und Schwefelcyanallyl	495
Allylenglycol	500
<b>Glycerylverbindungen</b>	501
Glycerin	501
<b>Butyl- und Butylenverbindungen</b>	502
Erythrit	503
Nitroerythrit	504
Butylen	504
Crotonylen	506
<b>Amyl- und Amylenverbindungen</b>	507
Kohlenwasserstoffe aus Amylalkohol	507
Amylenhydrat	512
Biamylenhydrat	516
Amylenoxychlorid	517
<b>Hexyl- und Hexylenverbindungen</b>	518
Kohlenwasserstoffe des amerikanischen Steinöls	523
<b>Heptyl- und Heptylenverbindungen</b>	531
<b>Cetylverbindungen</b>	533
Cetenoxychlorid	533
<b>Phenylverbindungen und Verwandtes</b>	534
Phenyl	534
Benzol	534
Chlorobenzol und Chlortoluol	535
Benzhydrol	537
Trinitrotoluol	538

Amidinitrocresol . . . . .	539
Menthol . . . . .	540
Terpin . . . . .	541
Cholesterylverbindungen . . . . .	542
Cholesterin . . . . .	542
Flüchtige Oele; Campher; Harze . . . . .	545
Optisches Verhalten verschiedener ätherischer Oele . . . . .	546
Wurmsamenöl . . . . .	551
Anethol . . . . .	551
Cumarin . . . . .	552
Campher . . . . .	555
Gusjakharz . . . . .	557
Gummiharz des Perubalsambaums . . . . .	557
Farbstoffe . . . . .	557
Indig . . . . .	557
Flechtenstoffe . . . . .	558
Orcin . . . . .	559
Atrosin . . . . .	560
Paracarthamin . . . . .	561
Farbstoffe der Blüthen . . . . .	561
Farbstoffe der Blätter . . . . .	562
Grüner Farbstoff des Holzes . . . . .	563
Holzfaser, Stärkmehl, Zuckerarten, Glucoside u. s. w. . . . .	565
Cellulose . . . . .	565
Fulminose . . . . .	567
Schießbaumwolle . . . . .	568
Pyroxylin . . . . .	569
Stärkmehl . . . . .	569
Dextrin . . . . .	571
Gummi . . . . .	571
Rohrzucker . . . . .	572
Traubenzucker . . . . .	574
Gummisäure . . . . .	575
Gährung, Fäulnis und Verwesung . . . . .	577
Mannit (Nitromannit) . . . . .	584
Isodulcit . . . . .	585
Pikrotoxin . . . . .	586
Bestandtheile der Rosskastanie (Fraxin, Aesculetin und Aescalin) . . . . .	588
Daphnin . . . . .	591
Syringin . . . . .	592
Marrubiin . . . . .	593
Rutin . . . . .	598
Moringersäure (Maulurin) . . . . .	594
Morin . . . . .	596
Aloë . . . . .	596

Rottlerin . . . . .	598
Hopfenbitter . . . . .	598
Pflanzenchemie und Pflanzen-Analysen . . . . .	599
Gasumtausch der Pflanzen . . . . .	599
Entwicklung und Ernährung der Pflanzen . . . . .	602
Ernährung von Schmarotzern . . . . .	608
Entwicklung der Mucedineen . . . . .	608
Einfluss organischer Verbindungen auf Pflanzenentwicklung . . . . .	609
Vegetirende Pflanzen und Metallgifte . . . . .	610
Fettbildung der Oliven . . . . .	611
Krystalle im Pflanzengewebe . . . . .	611
Mutterkorn . . . . .	611
Scrophularineen . . . . .	612
Untersuchung von : <i>Apium graveolens</i> , <i>Artemisia Absinthium</i> , <i>Artemisia maritima</i> , <i>Pyrethrum carneum</i> , <i>Chenopodium</i> <i>album</i> , <i>Viburnum Lantana</i> , <i>Saracenia purpurea</i> , <i>Trianosperma</i> <i>ficifolia</i> , <i>Alstonia constricta</i> , <i>Ephedra equisetina</i> , <i>Nicotiana</i> <i>rustica</i> , <i>Celtis australis</i> , <i>Phalaris canadensis</i> , <i>Musa paradi-</i> <i>siaca</i> , <i>Rhus pentaphyllum</i> , <i>Pinus sylvestris</i> . . . . .	612
Proteinkörper und ihre Umsetzungsproducte . . . . .	617
Albumin . . . . .	617
Pflanzenleim . . . . .	618
Tyrosin . . . . .	619
Guanin . . . . .	620
Harnsäure . . . . .	621
Dialursäure . . . . .	621
Hydurilsäure . . . . .	622
Violursäure . . . . .	626
Dilitursäure . . . . .	629
Violantin . . . . .	632
Alloxanbromid . . . . .	633
Thierchemie . . . . .	635
Statik organisirter Wesen . . . . .	635
Respiration . . . . .	635
Gase des Bluts . . . . .	639
Gase des Hydropneumathorax . . . . .	641
Gase der Schwimmblase . . . . .	642
Veränderung der Eisubstanz . . . . .	643
Assimilation isomorpher Substanzen . . . . .	644
Blut (Häminkrystalle) . . . . .	644
Fleischflüssigkeit . . . . .	645
Milch . . . . .	648
Magensaft . . . . .	649
Thierische Gewebe . . . . .	649
Wolle . . . . .	649

Schlangenhaut . . . . .	650
Stärkmehlartige Substanz der Leber . . . . .	651
Galle . . . . .	651
Optisches Verhalten der Gallenbestandtheile . . . . .	651
Choloidinsäure . . . . .	653
Guanogallensäure . . . . .	654
Lithofellinsäure . . . . .	654
Gallensteine . . . . .	655
Harn; Indicangehalt des Harns . . . . .	656
Eiter; Pyocyanin . . . . .	657
Pathologische Exsudate . . . . .	658
Gichtknoten . . . . .	659

### Analytische Chemie.

Gasanalyse . . . . .	660
Gasvolumetrische Analyse . . . . .	660
Volumetrische Analyse . . . . .	663
Complementär-Colorimeter . . . . .	663
Reagenspapiere . . . . .	663
Erkennung und Bestimmung einzelner unorganischer Substanzen	665
Wasser; Gase des Wassers . . . . .	665
Kohlensäure in Mineralwässern . . . . .	666
Borsäure (Wassergehalt) . . . . .	667
Phosphor . . . . .	668
Phosphorsäure . . . . .	668
Schwefelsäure . . . . .	669
Unterschweflige Säure . . . . .	670
Jod; Brom; Chlor . . . . .	670
Salpetersäure und salpetrige Säure . . . . .	671
Ammoniak . . . . .	673
Kalk . . . . .	673
Magnesia . . . . .	675
Thonerde . . . . .	675
Beryllerde . . . . .	676
Kieselfluorverbindungen . . . . .	677
Titansäure . . . . .	678
Wolframsäure . . . . .	678
Molybdänsäure . . . . .	679
Mangan . . . . .	679
Arsen . . . . .	681
Antimon . . . . .	682
Brechweinstein . . . . .	684
Blei (Schwefelsäure, Phosphorsäure) . . . . .	685
Thallium . . . . .	687



Eisen . . . . .	689
Roheisen und Stahl . . . . .	690
Schwefeleisen als L�throhrreagens . . . . .	691
Kobalt und Nickel . . . . .	691
Uran . . . . .	692
Kupfer (Nickel und Zink) . . . . .	693
Quecksilber . . . . .	695
Ruthen- und Rhodiumsalze als Reagentien . . . . .	697
Erkennung und Bestimmung organischer Substanzen . . . . .	698
Trocknen organischer Substanzen . . . . .	698
Elementaranalyse organischer Verbindungen . . . . .	698
Organische Substanz des Trinkwassers . . . . .	701
Cyanverbindungen . . . . .	701
Blausäure . . . . .	701
Organische Basen . . . . .	702
Morphin, Narcotin . . . . .	704
Prüfung des Opiums . . . . .	706
Chinabasen; Prüfung der Chinarinde . . . . .	707
Atropin . . . . .	707
Caffe�n . . . . .	708
Stärkmehl . . . . .	708
Zucker . . . . .	768
Weinstein und Weinsäure des Weins . . . . .	710
Bier . . . . .	711
Aetherische Oele . . . . .	712
Fette . . . . .	712
Indigo . . . . .	713
Gerbsäure . . . . .	713
Milch . . . . .	714
Blut . . . . .	715
Harn . . . . .	716
Harnsäure . . . . .	717
Hippursäure . . . . .	717
Galle . . . . .	717
Gallenfarbstoff . . . . .	718
Apparate . . . . .	719

### Technische Chemie.

Allgemeines . . . . .	722
Metalle und Legirungen . . . . .	722
Gold . . . . .	722
Silber . . . . .	723
Gold- und Silberlegirungen . . . . .	724
Zink . . . . .	724
Blei, Antimon . . . . .	724

Verkupfertes Eisen . . . . .	725
Kupferlegierungen . . . . .	725
Nickel . . . . .	727
Eisen; Roheisen . . . . .	728
Schmiedeeisen . . . . .	733
Stahl . . . . .	738
Wolframlegierungen . . . . .	734
Aluminium . . . . .	736
Magnesium . . . . .	737
Säuren; Alkalien; Salze . . . . .	738
Schwefelsäure . . . . .	738
Salzsäure; schwefels. Natron . . . . .	739
Soda . . . . .	739
Kali . . . . .	742
Salpeters. Kali . . . . .	742
Schießpulver . . . . .	743
Schießbaumwolle . . . . .	744
Zündhölzer . . . . .	746
Blutlaugensalz . . . . .	746
Wasserglas . . . . .	748
Seife . . . . .	749
Weinstein . . . . .	749
Mörtel . . . . .	750
Feuerfeste Thone . . . . .	750
Conservirung von Baumaterialien . . . . .	752
Milchglas . . . . .	753
Glasversilberung . . . . .	754
Agriculturchemie . . . . .	754
Bodenkunde . . . . .	754
Pflanzenentwicklung . . . . .	759
Dünger . . . . .	762
Nahrungsmittel . . . . .	762
Stärkmehl . . . . .	762
Mehl, Brod . . . . .	762
Gerste und Malz . . . . .	764
Zuckerfabrikation . . . . .	765
Stärkesucker . . . . .	767
Wein . . . . .	767
Milch . . . . .	774
Viehmastung . . . . .	774
Brennstoffe . . . . .	775
Leuchtstoffe . . . . .	775
Paraffin und Kohlenwasserstoffe zur Beleuchtung . . . . .	775
Erdöl . . . . .	776
Leuchtgas . . . . .	778

Conserviren des Holzes . . . . .	780
Unverbrennlichmachen von Geweben . . . . .	781
Wasserdichtmachen von Geweben und Leder . . . . .	781
Entfetten der Wolle . . . . .	781
Färberei . . . . .	782
Theorie der Färberei . . . . .	782
Einfluß des Wassers beim Färben . . . . .	783
Beizen . . . . .	783
Unterscheidung verschiedener Färbereien . . . . .	783
Anilinfarbstoffe . . . . .	784
Anilinroth . . . . .	784
Anilinblau . . . . .	784
Anilinbraun . . . . .	785
Naphtalinfarbstoffe . . . . .	786
Indigo . . . . .	786
Neue Färbmaterialien . . . . .	786
Mineralfarben; Zinkoxyd . . . . .	786
Chromgrün . . . . .	786
Englisches Grün . . . . .	787
Mennige . . . . .	787

### Mineralogie.

Allgemeines : Pseudodimorphismus . . . . .	789
Metalloide : Schwefel, Diamant, Graphit . . . . .	790
Metalle : Gold, Silber, Kupfer . . . . .	791
Antimonide, Arsenide, Telluride und Bismuthide :	
Antimonsilber (Diserasit); Arsenik-Antimonsilber; Silber-	
arsenid; Tetradymit; Wismuthsilber . . . . .	793
Sulfuride : Cupreïn; Bleiglanz (Sexangulit, Plumbëin); Acan-	
thit; Daleminzit; Zinkblende (Christophit); Greenockit; s. g.	
Wismuthsilber; Schwefelkies; Bournonit; Fahlers . . . . .	794
Wasserfreie Oxyde : Magneteisen; Eisenglanz; Kupferman-	
ganerz; Rutil; Anatas; Quarz . . . . .	800
Wasserhaltige Oxyde : Zinkblüthe; Diaspor . . . . .	802
Silicate : Schlacken; Hessonbergit . . . . .	802
Wasserfreie Silicate mit Basen RO : Olivin; Pyroxen	
(Pajsbergit); (Schefferit); Aegyrin; Diopsid; Amphibol	
(Smaragdit) . . . . .	803
Wasserfreie Silicate mit Basen R <sub>2</sub> O <sub>3</sub> : Phenakit; Beryll;	
Smaragd . . . . .	805
Wasserfreie Silicate mit Basen RO + R <sub>2</sub> O <sub>3</sub> : Adular; ge-	
meiner Feldspath; Feldspathbildung; Albit; Labradorit;	
Saussurit; Elaeolith; Petalit; Wernerit (Missonit); (Mejonit);	
Jadeit; Idokras; Orthit; orthitähnliches Mineral; Talcit . . . . .	806

<b>Wasserhaltige Silicate mit Basen <math>R_2O_3</math> :</b> Euklas; wasserhaltige Thonerde-Silicate (Glagerit, Steinmark); Bol . . .	816
<b>Wasserhaltige Silicate mit Basen RO :</b> Apophyllit; Schillerspath; Thorit (Orangit) . . . . .	817
<b>Wasserhaltige Silicate mit Basen RO + <math>R_2O_3</math> :</b> Zinksilicat; Analcim; Mesotyp (Radiolith); Pseudosteatit; Chlorit; Glimmer (Magnesiaglimmer); Astrophyllit; Pinitoid . . . .	819
<b>Silicate mit Zirkoniaten :</b> Eudialit . . . . .	822
<b>Silicate mit Boraten :</b> Axinit . . . . .	822
<b>Silicate mit Sulfaten :</b> Nosean und Hadyn . . . . .	822
<b>Silicate mit Titanaten :</b> Tschefkinit; Sphen; Schorlamit; Turnerit . . . . .	824
<b>Wolframate :</b> Scheelit; Wolfram (Ferberit) . . . . .	825
<b>Vanadate :</b> Eusynchit; rhombischer Vanadit . . . . .	826
<b>Niebate :</b> Columbit; Samarskit; Fergusonit; Tyrit; Bragit; Pyrochlor . . . . .	827
<b>Sulfate :</b> Thenardit; Cölestin; Bleivitriol; Magnesia-Alaun (Pickingerit); Alunit . . . . .	831
<b>Carbonate :</b> Kalkspath; Zinkspath; zweifach-kohlens. Ammoniak; Lanthanit; Malachit . . . . .	833
<b>Borate und Nitrate :</b> Boronatrocalcit; Szajbelyit . . . . .	836
<b>Phosphate :</b> Triphylin; Amblygonit; Childrenit; Apatit; Grüneisenstein; verschiedene Phosphate . . . . .	837
<b>Arseniate :</b> Nickelblüthe; Kobalt- und Nickelarseniat; Hedyphan; Connellit . . . . .	839
<b>Chloride :</b> Steinsalz; Sylvin (Chlorkalium) . . . . .	841
<b>Fluoride :</b> Flußspath (Antozonit); Pachnolith . . . . .	841
<b>Organoide :</b> Dysodil; Albertit; Bathvillit; Kohlen . . . . .	845
<b>Unbestimmte Mineralien :</b> Beustit . . . . .	846
<b>Pseudomorphosen und Aehnliches :</b> Allgemeines . . . . .	846
<b>Pseudomorphosen nach Sulfuriden :</b> Brauneisenstein nach Magnetkies . . . . .	849
<b>Pseudomorphosen nach Oxyden :</b> Tenorit nach Rothkupfererz; Rutil nach Anatas; Chlorit (Helminth) nach Quarz . . . . .	849
<b>Pseudomorphosen nach Silicaten mit Basen <math>R_2O_3</math> :</b> Disthen nach Andalusit . . . . .	850
<b>Pseudomorphosen nach Silicaten mit Basen RO :</b> nach Olivin; talkähnliches Mineral nach Pyroxen; Quarz nach Apophyllit; kohlens. Kalk nach Apophyllit . . . . .	850
<b>Pseudomorphosen nach Silicaten mit Basen RO + <math>R_2O_3</math> :</b> Quarz nach Orthoklas; Epidot nach Oligoklas; Spreustein; Albit und Epidot nach Wernerit; Stülpnosiderit nach Glimmer; Kalkspath nach Analcim . . . . .	851
<b>Pseudomorphosen nach Sulfaten :</b> Schaumkalk; Malachit nach Gyps . . . . .	852

Pseudomorphosen nach Carbonaten : Dolomit nach	
Arragonit . . . . .	858
Pseudomorphosen nach Phosphaten : Grünsenstein	
nach Triphylin . . . . .	858
Versteinerungsmittel . . . . .	858

### Chemische Geologie.

Allgemeines . . . . .	854
Magnetismus von Bergen . . . . .	854
Eindrücke in Geröllen . . . . .	854
Struktur der Gesteine . . . . .	855
Zusammenvorkommen von Mineralien . . . . .	855
Bildung von Mandelsteinen und Hohlräumen in Gesteinen . . . . .	855
Metamorphismus und Aehnliches . . . . .	856
Gesteinsuntersuchungen : Allgemeines . . . . .	862
Kohlensäure und Wasser in plutonischen Gesteinen . . . . .	862
Porphyr . . . . .	863
Granit . . . . .	863
Minette und Glimmerporphyrite . . . . .	864
Melaphyr . . . . .	865
Noseanphonolithe . . . . .	865
Leucitophyr . . . . .	867
Nephelindolerit . . . . .	868
Basalt . . . . .	869
Porphyrtiger Diorit . . . . .	870
Gneus . . . . .	870
Hornblendeschiefer . . . . .	871
Kalksteine . . . . .	871
Dolomitischer Kalk . . . . .	875
Dolomit . . . . .	875
Thon und Mergel . . . . .	875
Brandschiefer . . . . .	876
Spiriferensandstein . . . . .	876
Schiefer und Sandstein . . . . .	877
Puzzolane . . . . .	877
Trass . . . . .	877
Tuff . . . . .	878
Polirschiefer und Kieselguhr . . . . .	878
Bohnerz mit Vanadinsäure . . . . .	879
Koprolithen . . . . .	879
Emanationen von Gasen und Dämpfen . . . . .	880
Quell-, Brunnen- und Flusswasser . . . . .	884
Regenwasser . . . . .	885
Meerwasser . . . . .	885

Salzsöolen . . . . .	885
Mineralwasser . . . . .	886
Meteoriten . . . . .	897
Allgemeines . . . . .	900
In Amerika gefallene Meteoriten . . . . .	907
In Asien gefallene Meteoriten . . . . .	909
Einzelne Bestandtheile der Meteoriten . . . . .	911
Künstlicher Schreibersit . . . . .	911
Vermeintliche Meteoriten . . . . .	911

---

Den in diesem Jahresberichte gebrauchten Formeln liegen folgende Zeichen und Gewichte zu Grund :

Aluminium	Al=18,7	Kohlenstoff	$\begin{cases} \text{C}=6 \\ \text{G}=12 \end{cases}$	Silber	Ag=108
Antimon	Sb=122	Kupfer	Cu=81,7	Silicium	$\begin{cases} \text{Si}=14^3) \\ \text{Si}=21^4) \\ \text{Si}=28^5) \end{cases}$
Arsen	As=75	Lanthan	La=46,4	Stickstoff	N=14
Baryum	Ba=68,5	Lithium	Li=7	Strontium	Sr=43,8
Beryllium	$\begin{cases} \text{Be}=4,7^1) \\ \text{Be}=7,0^2) \end{cases}$	Magnesium	Mg=12	Tantal	Ta=68,8 <sup>6)</sup>
Blei	Pb=103,5	Mangan	Mn=27,5	Tellur	Te=64
Bor	B=10,9	Molybdän	Mo=48	Thallium	Tl=204
Brom	Br=80	Natrium	Na=23	Thorium	$\begin{cases} \text{Th} \begin{cases} =59,16 \end{cases}^7) \\ =57,86 \end{cases}$
Cadmium	Cd=50	Nickel	Ni=29,4		$\begin{cases} \text{Th} \begin{cases} =118,3 \\ =115,7 \end{cases}^8) \end{cases}$
Cäsium	Cs=133	Niobium	Nb=48,8	Titan	Ti=25
Calcium	Ca=20	Norium	No	Uran	U=60
Cerium	Ce=46	Osmium	Os=99,6	Vanadium	V=68,6
Chlor	Cl=35,5	Palladium	Pd=53,3	Wadium (?)	W <sub>s</sub>
Chrom	Cr=26,1	Phosphor	P=31	Wismuth	Bi=210
Dianium	Di	Platin	Pt=98,7	Wolfram	$\begin{cases} \text{W}=92 \\ \text{W}=153,28^{10)} \end{cases}$
Didym	D=47,5	Quecksilber	$\begin{cases} \text{Hg}=100 \\ \text{Hg}=200 \end{cases}$	Yttrium	Y
Eisen	Fe=28	Rhodium	Rh=52,2	Zink	$\begin{cases} \text{Zn}=82,6 \\ \text{Zn}=65 \end{cases}$
Fluor	Fl=19	Rubidium	Rb=85,4	Zirkonium	$\begin{cases} \text{Zr}=22,4^{11)} \\ \text{Zr}=83,6^{12)} \\ \text{Zr}=44,8^{13)} \end{cases}$
Gold	Au=197	Ruthenium	Ru=52,2		
Indium	In	Sauerstoff	$\begin{cases} \text{O}=8 \\ \text{O}=16 \end{cases}$		
Jod	J=127	Schwefel	$\begin{cases} \text{S}=16 \\ \text{S}=32 \end{cases}$		
Iridium	Ir=99	Selen	Se=89,7		
Kalium	K=39				
Kobalt	Co=29,4				

1) Wenn Beryllerde = BeO. — 2) Wenn Beryllerde = Be<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. — 3) Wenn Kieselsäure = SiO<sub>2</sub>. — 4) Wenn Kieselsäure = SiO<sub>2</sub>. — 5) Wenn Kieselsäure = SiO<sub>2</sub>. — 6) Wenn Tantalsäure = TaO<sub>2</sub>. — 7) Wenn Thorerde = ThO. — 8) Wenn Thorerde = ThO<sub>2</sub>. — 9) Wenn Wolframsäure = WO<sub>3</sub>. — 10) Wenn Wolframsäure = WO<sub>3</sub>. — 11) Wenn Zirkonerde = ZrO. — 12) Wenn Zirkonerde = Zr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. — 13) Wenn Zirkonerde = ZrO<sub>2</sub>.

Alle Temperaturangaben beziehen sich, wofern nicht ausdrücklich das Gegentheil ausgesprochen ist, auf die hunderttheilige Scale.

## Abkürzungen in den Citaten.

Eine eingeklammerte Zahl hinter einer Abkürzung bedeutet, daß die citirte Bandzahl die einer 2., 3. . . Reihe [Folge, série, series] ist.

<b>Ann. Ch. Pharm.</b>	bedeutet :	<b>Annalen der Chemie u. Pharmacie</b> , herausgegeben von Wöhler, Liebig u. Kopp. — Leipzig u. Heidelberg.
<b>Ann. ch. phys.</b>	"	<b>Annales de chimie et de physique</b> , par Chevreul, Dumas, Pelouze, Boussingault, Regnault. — Paris.
<b>Ann. min.</b>	"	<b>Annales des mines</b> , rédigées par les ingénieurs des mines. — Paris.
<b>Arch. Pharm.</b>	"	<b>Archiv der Pharmacie</b> , herausgegeben von L. Bley u. H. Ludwig. — Hannover.
<b>Berl. Acad. Ber.</b>	"	<b>Monatsberichte der Academie der Wissenschaften zu Berlin.</b>
<b>Bull. géol.</b>	"	<b>Bulletin de la société géologique de France.</b> — Paris.
<b>Bull. soc. chim. *)</b>	"	<b>Bulletin de la société chimique de Paris</b> ; comprenant outre le compte rendu des travaux de la société l'analyse des mémoires de chimie pure; par M. M. J. Bouis, Ch. Friedel, Fr. Leblanc, A. Wurtz.
<b>Chem. Centr.</b>	"	<b>Chemisches Centralblatt</b> , redigirt von R. Arendt. — Leipzig.
<b>Chem. News</b>	"	<b>Chemical News</b> , edited by W. Crookes. — London.
<b>Chem. Soc. J.</b>	"	<b>The Journal of the Chemical Society of London.</b> — London.
<b>Compt. rend.</b>	"	<b>Comptes rendus hebdomadaires des séances de l'académie des sciences.</b> — Paris.
<b>Dingl. pol. J.</b>	"	<b>Polytechnisches Journal</b> , herausgegeben von E. M. Dingler. — Augsburg.
<b>Jahrb. Min.</b>	"	<b>Neues Jahrbuch für Mineralogie, Geologie und Paläontologie</b> ; von G. Leonhard u. H. B. Geinitz. — Stuttgart.
<b>Instit.</b>	"	<b>L'Institut</b> ; section des sciences mathématiques, physiques et naturelles. Dirigé par Arnould. — Paris.
<b>J. pharm.</b>	"	<b>Journal de pharmacie et de chimie</b> , par Boullay, Bussy, Henry, F. Bondet, Cap, Boutron-Charlard, Fremy, Guibourt, Buignet, Gobley, L. Soubeiran et Poggiale. — Paris.
<b>J. pr. Chem.</b>	"	<b>Journal für practische Chemie</b> , herausgegeben von O. L. Erdmann u. G. Werther. — Leipzig.
<b>Lond. R. Soc. Proc.</b>	"	<b>Proceedings of the Royal Society of London.</b>

\*) Mit dem Jahrgang 1864 beginnt von dieser Zeitschrift eine neue Reihe [2] und der in diesem Jahresbericht mit VI bezeichnete Band wird von nun an = [2] I.



- N. Arch. ph. nat.** bedeutet: Archives des sciences physiques et naturelles; nouvelle période. — Genève.
- N. Jahrb. Pharm.** „ Neues Jahrbuch für Pharmacie; herausgegeben von F. Vorwerk. — Speyer.
- N. Petersb. Acad. Bull.** „ Bulletin de l'académie des sciences de St.-Petersbourg.
- N. Repert. Pharm.** „ N. Repertorium für Pharmacie; herausgegeben von Buchner. — München.
- Pharm. J. Trans.** „ Pharmaceutical Journal and Transactions. — London.
- Phil. Mag.** „ The London, Edinburgh and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science, conducted by D. Brewster, R. Kane and W. Francis. — London.
- Phil. Trans.** „ Philosophical Transactions of the Royal Society of London. — London.
- Pogg. Ann.** „ Annalen der Physik und Chemie; herausgegeben von J. C. Poggendorff. — Berlin.
- Rep. Br. Assoc.** „ Report of the ... Meeting of the British Association for the Advancement of Science. — London.
- Rép. chim. appliquée** „ Répertoire de chimie appliquée, rédigé par Barreswil. — Paris.
- Russ. Zeitschr. Pharm.** „ Pharmaceutische Zeitschrift für Russland; herausgegeben von der pharmaceut. Gesellschaft in St. Petersburg.
- Scheik. Onderz.** „ Scheikundige Verhandelingen en Onderzoekingen, uitgegeven door G. J. Mulder. — Rotterdam.
- Schmidt's Jahrb. d. ges. Med.** bedeutet: Schmidt's Jahrbücher der gesamten Medicin, redigirt von Richter u. Winter. — Leipzig.
- Sill. Am. J.** bedeutet: The American Journal of Science and Arts, conducted by B. Silliman, B. Silliman jr. and J. D. Dana. — Newhaven.
- Vierteljahrsschr. pr. Pharm.** bedeutet: Vierteljahrsschr. für practische Pharmacie; herausgegeben von Wittstein. — München.
- Wien. Acad. Ber.** bedeutet: Sitzungsberichte der mathematisch-naturwissenschaftlichen Klasse der Academie der Wissenschaften zu Wien.
- Zeitschr. anal. Chem.** „ Zeitschrift für analytische Chemie; herausgegeben von R. Fresenius. — Wiesbaden.
- Zeitschr. Chem. Pharm.** bedeutet: Zeitschrift für Chemie und Pharmacie, herausgegeben von E. Erlenmeyer. — Heidelberg.



# Allgemeine und physikalische Chemie.

---

M. A. Gaudin (1) hat Seine in früheren Jahresberichten (2) besprochenen Ansichten über die moleculare Morphogenie in einer „mathematischen Theorie der chemischen Verbindungen und der Krystallogenie“ zusammengefasst, in welcher Er zeigt, wie die einzelnen Atome sich in linearen Reihen anordnen, wie durch eine Aneinanderlagerung solcher paralleler linearer Atomreihen Molecüle entstehen und wie Gruppen von Molecülen, deren Axen (mit Ausnahme des regulären Systems) immer parallel sind, Krystalle bilden. Ein ausführlicheres Eingehen auf Seine Ansichten gestatten die Grenzen dieses Berichtes nicht.

Krystallogenie.

Scacchi (3) hat die Polyedrie der Krystalle, d. h. die Abweichung, welche die Lage der Krystallflächen von der den krystallographischen Gesetzen entsprechend berechneten zeigen kann (auch die gekrümmten Flächen und die strahligen Aggregate gehören dahin), einer umfassenden Untersuchung unterworfen. Bestimmte Ursachen dieser Abweichungen haben sich jedoch nicht ergeben.

Krystallographie.

Von den verschiedenen möglichen Methoden das hexagonale Krystallsystem aufzufassen und dem Calcül zu unter-

(1) Compt. rend. LVII, 42; Instit. 1863, 215. — (2) Vgl. insbesondere Jahresber. f. 1847-48, 29; f. 1857, 4. — (3) Aus Zeitschr. der deutsch. geolog. Gesellschaft XV, 19 kurze Anzeige in N. Jahrb. Min. 1863, 469.

Krystallo-  
graphie.

werfen hat A. Schrauf (1) diejenige rechnend durchgeführt, welcher ein so beschaffenes rechtwinkeliges, trimetrisches Axenkreuz zu Grunde liegt, daß eine hexagonale Pyramide P auf es bezogen, als eine rhombische Combination  $P \cdot 2\sqrt{3}$  erscheint.

Wie früher A. Weifs (2) für die Grundstoffe und A. Schrauf (3) für die Sauerstoffsalze mit Einer Säure und Einer Basis, so hat jetzt L. Ditscheiner (4) die vorhandenen physikalischen und krystallographischen Beobachtungen für die meisten künstlich dargestellten Verbindungen revidirt und zusammengestellt.

Krystallo-  
physik.

von Kobell (5) hat die Erscheinungen des Asterismus, welche Brewster an Krystallen des regulären, hexagonalen und quadratischen Systems durch leichtes Aetzen mit Wasser oder verdünnten Säuren oder auch durch Rauhschleifen hervorgerufen und beobachtet hatte, ebenfalls an Krystallen dieser Systeme, sowie an solchen des rhombischen und der monoklinometrischen Systeme untersucht, bei welchen es Brewster nicht gelungen war, deutliche Bilder zu erhalten.

Beziehungen  
zwischen  
Krystallform  
und  
Zusammensetzung.

Rammelsberg (6) entwickelt Seine Ansichten über Heteromorphie elementarer Körper. Er versteht darunter die Fähigkeit dieser, nicht etwa in chemischer Verbindung, sondern entweder für sich oder auch als isomorphe Mischungen andere Krystallformen anzunehmen, als in welchen sie unter den gewöhnlichen Bedingungen für sich vorzukommen pflegen. Von diesem Gesichtspunkte aus hält

(1) Wien. Acad. Ber. XLVIII (2. Abth.), 250. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1860, 18. — (3) Ebendasselbst. — (4) Wien. Acad. Ber. XLVIII (2. Abth.), 370. — (5) Aus d. Sitzungsberichten der bair. Academie d. Wissenschaften, vom 10. Jan. 1863, auszugsweise in J. pr. Chem. LXXXVIII, 397; Jahrb. Min. 1863, 714. — (6) Berl. Acad. Ber. 1863, 188 ff. In einer Abhandl. „über die chemische Natur des Roheisens und die Heteromorphie der Metalle in ihren isomorphen Mischungen“; J. pr. Chem. LXXXIX, 393; Arch. Pharm. [2] CXVI, 201; Chem. Centr. 1863, 553; Dingl. pol. J. CLXX, 193.

Er die als : Speiskobalt, Tesseralkies, Weismickelkies, Rothnickelkies und Antimonnickel benannten Mineralien nicht für constante chemische und durch ihre Krystallformen characterisirte Verbindungen, sondern für isomorphe Mischungen von gewöhnlich regulären und rhomboëdrischen Metallen, welche in den ersteren beiden Mineralien die reguläre, im dritten die rhombische und den letzten beiden die hexagonale Krystallform angenommen hätten. Aehnliches finde statt bei einem Schlackenwalder Hüttenproduct, welches nach Seiner Analyse als eine Legirung von 80,83 Zinn und 18,91 Kupfer ( $= 3 \text{ Cu}, 7 \text{ Sn}$ ) anzusehen sei und weder die reguläre Gestalt des Kupfers noch die quadratische des Zinns, sondern eine hexagonale Prismenform besäße. Eine andere Legirung (Hüttenproduct von Schlackenwalde) habe bei Seiner Analyse 92,01 Zinn und 8,05 Eisen ergeben und dabei eine quadratische Krystallform angenommen, wie auch bekanntlich gewisse Gold-Zinnlegirungen (1) und selbst das zinnfreie Gold-Amalgam von Mariposa (2) dem quadratischen System angehörten. Als Typus einer rhombischen Gruppe von Metallgemischen betrachtet Rammelsberg das Antimonsilber ( $\text{Ag}_4\text{Sb}$  bis  $\text{Ag}_6\text{Sb}$ ), mit welchem die durch Zusammenschmelzen von Zink und Antimon erhaltenen Mischungen (3) ( $\text{Zn}_2\text{Sb}$  und  $\text{Zn}_3\text{Sb}$ ), wie auch eine früher beschriebene (4) von  $\text{Cu}$ ,  $\text{Ni}_3$ ,  $\text{Bi}_5$ , wahrscheinlich auch das rhombische Arsenikeisen isomorph seien. Da das Spiegeleisen chemisch keine wesentlichen Unterschiede von grauem Roheisen wahrnehmen läßt, wahrscheinlich aber rhombisch krystallisirt, glaubt Rammelsberg die Verschiedenheiten beider in einer Heteromerie des Eisens und seiner wesentlichen Constituenten (Kohle, Phosphor, Sili-

Beziehungen  
zwischen  
Krystallform  
und  
Zusammen-  
setzung.

(1) Vgl. Jahresber. f. 1861, 315. — (2) Vgl. Zeitschr. d. deutsch. geol. Gesellsch. VI, 243. — (3) Vgl. Pogg. Ann. XCVI, 584. — (4) Vgl. Jahresber. f. 1856, 389.

cium) suchen zu müssen. Vgl. den Bericht über unorganische Chemie bei Eisen.

Beziehungen  
zwischen  
Krystallform  
und  
Zusammensetzung.

H. Kopp (1) bespricht — anschließend an Marignac's (2) Entdeckung des Isomorphismus von Verbindungen, welchen bei Zugrundelegung der Aequivalentgewichte der Elemente und der früher herrschenden Ansichten die Formeln  $\text{CuFl}$ ,  $\text{TiFl}_2$  und  $\text{CuO}$ ,  $\text{WO}_3 + \text{CuFl}$ ,  $\text{WFl}_3$  zukommen, nach den neueren Ansichten über die Atomgewichte der Elemente aber die analogen Formeln  $\text{CuTiFl}_6$  und  $\text{CuW}\Theta_2\text{Fl}_4$ , und welche ein neues Beispiel für die Möglichkeit der isomorphen Vertretung gleicher Anzahlen ungleichäquivalenter Atome verschiedener Elemente liefert, — diesen ähnliche Beziehungen unter gewissen Gruppen von Körpern, deren Aehnlichkeit in der Krystallform bei nicht analoger Zusammensetzung (so lange man die Atomgewichte der Elemente den Aequivalentgewichten derselben proportional setzte) man für eine zufällige (für einen s. g. geometrischen (3) oder krystallographischen (4) Isomorphismus) hielt. Er zeigt, wie bei diesen Körpern Analogieen in der chemischen Zusammensetzung hervortreten, wenn man ihre Aequivalentformeln in atomistische Formeln übersetzt, und daß sowohl die specifischen Volume (5), wie auch die Atomwärmen (die Producte aus den specifischen Wärmen in die Atomgewichte) im Allgemeinen annähernd gleich groß sind. Es gilt dies für :

(1) Ann. Ch. Pharm. CXXV, 371; Chem. Centr. 1863, 1050; Bull. soc. chim. V, 601. — (2) S. diesen Jahresbericht bei Wolfram. — (3) Vgl. Jahresber. f. 1857, 7. — (4) Vgl. Lehrbuch der physikalischen und theoretischen Chemie von H. Buff, H. Kopp und F. Zaminer, 2. Aufl., 2. Abth., S. 153. — (5) Kopp fand bei neueren Bestimmungen das spec. Gew. der salpeters. Salze unter Anwendung von s. g. Benzol gegen Wasser von 15° als Einheit für das Natronsalz = 2,236; für das Kalisalz = 2,105; für das überchlors. Kali gegen Wasser von 12° als Einheit in zwei Versuchen = 2,528 u. 2,550; für übermangans. Kali in zwei Versuchen = 2,709 u. 2,710.

	Aequivalentformeln	Atomist. Formeln	Atomgew.	Spec. Gew.	Spec. Volum
{ Kupferglanz	$\text{Cu}_2\text{Cu}_2\text{S}_2$ o. $(\text{Cu}_2\text{S})$	$= \text{CuCuS}$	158,8	5,71	27,8
{ Silberkupferglanz	$\text{Cu}_2\text{AgS}_2$	$= \text{CuAgS}$	208,4	6,26	32,5
{ Ueberchlors. Kali	$\text{KO}, \text{ClO}_7$	$= \text{KClO}_4$	138,6	2,54	54,6
{ Uebermangans. Kali	$\text{KO}, \text{Mn}_2\text{O}_7$	$= \text{KMnO}_4$	158,1	2,71	58,8
{ Salpeters. Kali	$\text{KO}, \text{NO}_3 = \text{KNO}_3$	$= \text{KN}\Theta_3$	101,1	2,11	47,9
{ Kohlens. Baryt	$2(\text{BaO}, \text{CO}_2) = \text{Ba}_2\text{C}_2\text{O}_6 = \text{BaCO}_3$		197,0	4,30	45,8
{ Salpeters. Natron	$\text{NaO}, \text{NO}_3 = \text{NaNO}_3 = \text{NaN}\Theta_3$		85,0	2,24	37,9
{ Kalkspath	$2(\text{CaO}, \text{CO}_2) = \text{Ca}_2\text{C}_2\text{O}_6 = \text{CaCO}_3$		100,0	2,72	36,8

Kopp fügt jedoch hinzu, daß eine derartige Vertretung ein- und zweiäquivalentiger Elemente nach Atomgewichten sich nicht in allen Fällen wiederfinde, daß z. B. für den Anorthit und ähnliche complicirte Mineralien, in denen man gewöhnlich isomorphe Vertretung von Alkali durch Kalk annimmt, auch wenn man deren metallische Elemente sich isomorph vertreten läßt, diese Vertretung im Verhältniß ihrer Aequivalente, nicht aber in dem ihrer Atomgewichte statt finde.

Th. Graham (1) hat im Anschluß an Seine Untersuchungen über die moleculare Beweglichkeit der Gase (s. bei Diffusion von Gasen) eine Ansicht über die Constitution der Materie, und ihre Einheit dargelegt, welche mit der für alle Körper gleichen Wirkung der Schwerkraft im Einklang steht. Er stützt Seine Betrachtungen auf das Verhalten der Gase, insofern diese die zahlreichen und wechselnden Eigenschaften, welche mit dem festen und flüssigen Zustand verbunden sind, nicht zeigen und ihre wenigen allgemeinen Charactere sich aus der Beweglichkeit ihrer Molecüle erklären lassen. — Indem Graham von einer einzigen Urmaterie und ihrer Theilbarkeit in

Allgemeine  
theoretisch-  
chemische  
Betrach-  
tungen.

(1) Phil. Mag. [4] XXVII, 81; Chem. News VIII, 92.

Allgemeine  
theoretisch-  
chemische  
Betrach-  
tungen.

letzte einfache Atome von gleicher Gröfse und gleichem Gewichte ausgeht, nimmt Er an, daß diese Atome im Ruhezustande für alle „Elemente“ gleichartig sein würden, daß aber verschiedenen Atomen eine von einem ursprünglichen Anstoß abzuleitende schnellere oder langsamere Bewegung eigenthümlich ist, welche die Verschiedenheit der Materie in der Weise zur Folge hat, daß mit der Schnelligkeit der Bewegung auch die Raumerfüllung des Atoms wächst. Die Unterschiede der Materie liegen hiernach nur in ihrer größeren oder geringeren Dichte und die Unmöglichkeit, ein leichtes Element in ein schwereres zu verwandeln, hängt damit zusammen, daß die eigenthümliche Bewegung eine unveränderliche Eigenschaft der Atome ist. — Die Gasmolecüle betrachtet Graham als Systeme, die sich aus einfachen Atomen zusammensetzen und ein ähnliches Verhalten wie diese zeigen. Auf einer Veränderung der Molecüle, nicht der Atome, beruht die Ausdehnung der Gase durch Wärme und auch die als Molecularbewegung aufzufassende Diffusion hängt von der Bewegung dieser Molecüle ab. Wie den Atomen, so ist auch den Moleculen neben gleichem Gewicht verschiedene Schnelligkeit der Bewegung beizulegen und es besteht demnach zwischen den Volumen der Molecüle verschiedener elementarer Stoffe dasselbe Verhältniß, wie zwischen den Volumen der einfachen Atome. — Indem zwei gleiche Volume von verschiedener Dichte zusammentreten, bilden sie ein neues Atomsystem, welches entweder die ganze ursprüngliche Bewegung oder nur einen Theil derselben bewahrt und folglich auch das ursprüngliche Volum oder nur einen Bruchtheil desselben erfüllt: dieß ist chemische Verbindung. Die Verschiedenheit der Atomgewichte ( $H = 1$ ;  $O = 16$ ) ist demnach auf verschiedene Dichte zurückzuführen. — Graham bemerkt noch, daß dieser Hypothese eine andere gegenübergestellt werden kann, welche den eigenthümlichen Bewegungszustand nicht den Atomen und Moleculen selbst, sondern dem sie umgebenden Aether

beilegt. Er erörtert dann, wie der flüssige und feste Zustand nicht als absolut verschieden vom gasförmigen zu betrachten sind und wie diese drei Zustände wohl gleichzeitig in jedem festen und flüssigen Körper so existiren, daß der eine oder der andere vorwiegt. Er erinnert, als für die Betrachtung der allgemeinen Eigenschaften der Materie wesentlich, an die verhältnismäßig schwache Spannkraft der Dämpfe unter sehr starkem Druck und an den colloidalen Zustand, der als Mittelglied zwischen dem festen krystallisirten und dem flüssigen erscheint und wahrscheinlich in allen festen und flüssigen Substanzen bis zu einem gewissen Grade vorhanden ist. Erstarrung und Schmelzung schließen deshalb nicht die Aufhebung der Molecularbewegung ein, sondern nur ihre Beschränkung. — Graham hebt zuletzt noch hervor, daß die Molecularbewegung der Gase mit ihrem Wärmeleitungsvermögen in einem offenbaren Zusammenhang steht. Gleiche Volume Wasserstoff und Sauerstoff haben dieselbe spec. Wärme; allein die Zahl der Stöße, welche ein erhitzter Körper in Wasserstoff von den Gasmoleculen erhält, ist die vierfache von der, welche der Sauerstoff geben kann.

Allgemeine  
theoretisch-  
chemische  
Betrach-  
tungen.

Bezüglich eines von C. S. Peirce (1) gemachten Versuches, die Kant'sche Hypothese der Durchdringung (Interpenetration) der Atomistik gegenüber zu begründen, müssen wir auf die Abhandlung verweisen. Auch eine Abhandlung von Ch. Wiener (2) über das atomistische Wesen des tropfbarflüssigen Körperzustandes können wir hier nur namhaft machen.

T. L. Phipson (3) hat, an Brodie's frühere Mittheilungen (4) erinnernd, besprochen, daß für die Affinität, wie für Electricität und Magnetismus ein latenter oder Ruhezustand und zwei entgegengesetzte active Zustände

(1) Sill. Am. J. [2] XXXV, 78. — (2) Pogg. Ann. CXVIII, 79. —  
(3) Chem. News VIII, 103. — (4) Jahresber. f. 1850, 248.



Allgemeine  
theoretisch-  
chemische  
Betrach-  
tungen.

anzunehmen seien, die sich nach Seiner Annahme, wie bei Sauerstoff, so bei allen unzerlegten Stoffen finden werden. — Derselbe weist ferner darauf hin, daß die chemische Affinität mit der Schwerkraft identisch sein müsse und stellt weitere Mittheilungen hierüber in Aussicht.

E. Czirnianski (1) hat eine Theorie der chemischen Verbindungen entwickelt, welche nach Seiner Ansicht nicht nur mit den Thatsachen in besserem Einklang steht, als frühere Theorien, sondern auch geeignet ist, die Chemie zu einer wahren Wissenschaft zu erheben. Er nimmt an, daß den einfachen Atomen (Kraftkörpern; diese sind von den viel zusammengesetzteren chemischen Atomen zu unterscheiden) eine eigenthümliche Urkraft inne wohne, welche sich nach Außen als physikalische Anziehung kund giebt, während sie die Atome selbst in Rotation versetzt. Beide Wirkungen sind complementär. Alle Atome würden, wenn außerhalb jeder Anziehungssphäre, mit gleicher Geschwindigkeit rotiren; im Bereiche der Anziehung anderer Atome nimmt mit deren Zahl und Annäherung die Rotation ab. Treffen zwei Atome (oder überhaupt eine paare Anzahl) zusammen, so heben sich ihre Rotationsbewegungen gegenseitig auf, indem ein Molecül entsteht. Molecüle, die aus einer paaren Zahl von Atomen gebildet sind, rotiren nicht und sind als Molecüle der chemischen Verbindung nicht fähig; durch physikalische Anziehung können sie sich mit anderen Molecülen vereinigen. Verbinden sich 3, 5, 7 oder überhaupt eine unpaare Zahl von Atomen, so bewahrt das Product einen Theil der Rotationsbewegung; ein solches als Radical zu unterscheidendes Molecül ist demnach wie die Atome fähig, sich chemisch zu verbinden: das aus 3 Atomen bestehende Radical ist 1 atomig; das aus 5 Atomen bestehende 3 atomig u. s. w. — Nur Molecüle, nicht Atome und Radicale, existiren im

(1) In Seiner Schrift: Theorie der chemischen Verbindungen, auf der rotirenden Bewegung der Atome basirt. Krakau 1868.

freien Zustand. Der Act der chemischen Verbindung wird durch physikalische Anziehung eingeleitet; das eigentliche Wesen desselben besteht aber in einer gegenseitigen, vollständigen oder theilweisen Aufhebung der atomistischen Rotationsbewegung; beim Austritt aus dem Molecül nehmen die Atome ihre Bewegung wieder an. — Indem verschiedenartige Radicale erster Ordnung sich mit einander vereinigen, entstehen Radicale 2., 3. bis  $n^{\text{ter}}$  Ordnung, deren Rotationsgeschwindigkeit um so kleiner wird, einer je höheren Ordnung sie angehören, während ihre physikalische, von der Masse abhängige Anziehung in demselben Verhältniß steigt. — Unter dem Einfluß der Wärme kann die physikalische Anziehung zwischen den Atomen eines Molecüls so weit verringert werden, daß dieselben eine schwache Rotation annehmen und die Fähigkeit weiterer Verbindung erhalten: ein aus 2 Atomen bestehendes, chemisch indifferentes Molecül kann so in ein 2atomiges Radical, ein aus 4 Atomen bestehendes Molecül in ein 2- oder 4atomiges Radical übergehen; ein aus 3 Atomen bestehendes 1atomiges Radical kann sich in ein 3atomiges, ein aus 5 Atomen bestehendes nach Umständen in ein 1-, 3-, 5- (immer unpaarzahlig-) atomiges verwandeln. — Czirnianski vermuthet, daß in den irdischen Elementen die Materie bereits zu Radicalen einer hohen Ordnung gruppiert ist und daß die Radicale niederer Ordnung vielleicht im Weltäther zu suchen sind. Er geht dann in Erörterungen über polymere Modificationen ein und giebt eine allgemeine schematische Uebersicht der Verbindungen, welche Radicale mit Sauerstoff und Wasserstoff bilden. Zuletzt wendet Er die Theorie speciell auf die unorganischen und organischen Verbindungen an, deren Zusammensetzung Er durch graphische Symbole verdeutlicht. Wir müssen uns auf diese Andeutungen beschränken.

Allgemeine  
theoretisch-  
chemische  
Betrach-  
tungen.

E. Erlenmeyer (1) hat der Definition der Begriffe

(1) Zeitschr. Chem. Pharm. 1868, 65, 97, 609:

Allgemeine  
theoretisch-  
chemische  
Betrach-  
tungen.

Atom, Aequivalent, Molecül und Volum eine eingehende Abhandlung gewidmet, aus welcher wir hier nur die wesentlichsten Sätze wiedergeben können. Erlenmeyer bespricht zuerst, daß der Begriff des Atoms und des Molecüls die vorläufige bestimmte Formulirung des Aequivalentes voraussetzt, insofern das letztere der Ausdruck eines Erfahrungsgesetzes ist, während die ersteren eine Erklärung dieses Gesetzes einschließen; Er entwickelt dann den Begriff des Aequivalentes in folgender Weise: Wenn man, von der Verbindung des Wasserstoffs mit Chlor ausgehend, die nicht zerlegbaren Stoffe bezüglich der Gewichtsmengen vergleicht, unter welchen sie sich mit einem als Norm angewandten Gewicht eines jener beiden Stoffe (1 H oder 35,5 Cl) verbinden, so ergeben sich zwei Gruppen. In die erste reihen sich die *monogenen*, d. h. diejenigen Elemente, welche, wie Silber und die Alkalimetalle, sich mit Chlor (nach Erlenmeyer's Annahme) nur in einem einzigen Verhältniß vereinigen können, welches demnach als das unveränderliche Aequivalent derselben ausdrückend zu betrachten ist. Die zweite Gruppe umfaßt die *polygenen*, d. h. diejenigen Elemente, welche sich in mehreren Verhältnissen mit Chlor oder mit monogenen Elementen überhaupt verbinden. Es ergeben sich bei denselben für diejenigen Mengen, die mit einem Aequivalent Wasserstoff oder Chlor in den verschiedenen Verbindungen vereinigt sind, sehr verschiedene Werthe, welche aber nicht unter einen bestimmten kleinsten oder Grenzwert sinken, selbst dann nicht, wenn ein Theil des Wasserstoffs oder Chlors durch äquivalente Mengen anderer monogener Elemente ersetzt wird. Dieser Grenzwert repräsentirt das Aequivalent der polygenen Elemente. Aequivalent ist hiernach im Allgemeinen die kleinstmögliche Menge eines Elementes, welche an die Stelle von 1 Gewichtstheil Wasserstoff treten oder sich damit verbinden kann. Auch die polygenen Elemente haben folglich nur 1 Aequivalent; sie weichen darin von den monogenen ab, daß die kleinste

Menge, mit welcher sie in Verbindungen eintreten können, die mindestens noch 1 Aequivalent irgend eines monogenen Elementes enthalten, immer ein Complex von Aequivalenten ist, welche durch eine bis jetzt ihrer Natur nach unbekannte Kraft vereinigt bleiben. — Chemische Anziehung findet zwischen zwei (gleichartigen oder verschiedenen) Aequivalenten statt; chemische Verbindung im Allgemeinen ist Vereinigung einer bestimmten Zahl von Aequivalenten mit einer gleichgroßen Zahl gleichartiger oder ungleichartiger Aequivalente. — Dafs polygene Elemente sich in mehreren Verhältnissen mit anderen vereinigen können, hat seinen Grund darin, dafs entweder nur ein Theil der Aequivalente eines Complexes nach Aussen zur Wirksamkeit kommt, oder zwei oder mehrere Aequivalentcomplexe desselben Elementes zu einer complicirteren Gruppe zusammentreten, in welcher ein Theil der Elemente sich gegenseitig bindet. Als wahre Aequivalentformeln betrachtet Erlennmeyer nur diejenigen, welche angeben, wieviele der in einer Verbindung enthaltenen Aequivalente gebunden und wieviele noch frei geblieben sind, was Er an Beispielen erläutert. Er bespricht dann die Dalton'schen Gesetze der einfachen und multiplen Proportionen; Er hebt hervor, dafs das letztere nicht erklärt, warum die Verbindungen nur in so wenigen Verhältnissen stattfinden; Er erörtert, dafs es überflüssig erscheine, die Verbindungsverhältnisse nach Atomen auszudrücken, und unzulässig, das Atom als die kleinste Menge eines einfachen oder zusammengesetzten Körpers, welche in Verbindungen eintreten kann, zu definiren, wenn die Gröfse der Verbindung selbst nicht bekannt ist. Die Gewichte der Atome monogener Elemente als den Aequivalenten selbst, die der polygenen als den Aequivalentcomplexen proportional betrachtend, giebt er dann folgende Definition: Ein Atom ist die kleinste Menge eines Elementes, welche mit der grössten Zahl von Aequivalenten monogener Elemente gleichzeitig verbunden werden kann, oder: Ein Atom ist die höchste

Allgemeine  
theoretisch-  
chemische  
Betrach-  
tungen.

Anzahl von Aequivalenten eines Elementes, welche gleichzeitig mit Aequivalenten monogener Elemente verbunden werden können. — Der Ausdruck Atom kann nicht in demselben Sinne wie für Elemente auch für Verbindungen benutzt werden; im Atom eines einfachen Körpers ist Ersatz eines Aequivalentes durch ein anderes heterogenes nicht möglich, während diese Ersetzbarkeit einen wesentlichen Character der Verbindungen ausmacht. Das s. g. Atom einer Verbindung ist demnach als Molecül zu bezeichnen. Die GröÙe des Moleculargewichtes ist bei einigen Verbindungen (bei denen monogener mit monogenen Elementen und bei den höchsten Verbindungsstufen polygener mit monogenen, wie  $\text{HCl}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{GCl}_4$ ,  $\text{PCl}_5$  u. s. w.) nicht zweifelhaft. Von diesen als Normalverbindungen ausgehend, kann auf rein chemischem Wege das Moleculargewicht solcher Verbindungen, bei welchen dasselbe nicht naturnothwendig ein bestimmtes ist (bei niederen Verbindungen polygener mit monogenen, bei Verbindungen von polygenen mit polygenen Elementen) ermittelt werden, indem es gegeben ist durch das höchste Multiplum des Gesamtgewichtes der durch die Analyse gefundenen kleinsten Zahl ganzer Atome, welches mit einem Moleculargewicht der Normalverbindungen in Reaction treten kann, in der Weise, daß an die Stelle eines oder mehrerer oder sämtlicher Aequivalente eines Atoms in der zu untersuchenden Verbindung die gleiche Anzahl von Aequivalenten aus der Normalverbindung (oder umgekehrt) eintritt. — Erlenmeyer geht zuletzt in Betrachtungen über den gasförmigen Zustand der Körper ein; Er erörtert, daß die elementaren Gase selbst Verbindungen von mindestens zwei Atomen desselben Stoffes und demnach ebenfalls Molecüle sind, und bespricht die Bestimmung des Moleculargewichtes von Elementen und Verbindungen aus der Raumerfüllung, welche ihnen im gasförmigen Zustand zukommt. Indem wir auf die Abhandlung verweisen, können wir hier nur anführen, daß Erlenmeyer es für nothwendig hält,

ein Molecül Wasserstoff ( $H_2 = 2$ ) zugleich als Einheit des Gasvolums zu betrachten, wonach die Moleculargröſſe unzersetzter flüchtiger Verbindungen durch das Gewicht eines Volums Dampf gegeben ist.

Allgemeine  
theoretisch-  
chemische  
Betrach-  
tungen.

J. J. Waterston (1) hat von einem Vortrage Odling's (2), worin die Gründe erörtert wurden, welche dafür sprechen, dem Wasser das Moleculargewicht 18 beizulegen, wenn das der Salzsäure = 36,5 und das des Wasserstoffs = 2 gesetzt wird, Veranlassung genommen, die chemische Notation vom Standpunkte der dynamischen Theorie der Wärme und der Gase einer Kritik zu unterziehen, in welcher Er die Nothwendigkeit darzulegen sucht, durch die Formeln die Zusammensetzung der Einheit des Dampfolums auszudrücken (Wasserstoff =  $H$ ; Salzsäure  $H_{1/2}Cl_{1/2}$ ; Wasser  $HO_{1/2}$ ; Chloroform  $C_{1/2}H_{1/2}Cl_{1/2}$ ), und worin Er die Nichtbeachtung physikalischer Eigenschaften, insbesondere der Verbrennungswärme, bei der Aufstellung chemischer Formeln rügt. Wir können hier nur auf die Abhandlung selbst und auf Odling's Erwiderung (3), ferner auf abermalige weitläufige, zum Theil auf offenbaren Mißverständnissen fußende Erörterungen Waterston's (4) und Odling's schließliche Gegenbemerkungen (5) hinweisen.

P. Kremers (6) hat besprochen, wie die Zusammenstellung der unzerlegten Stoffe in einem Körpernetz die Beziehungen derselben am deutlichsten darstellen kann und welche Körper nach Atomgewicht und physikalischen Eigenschaften sich als in einer Linie liegend annehmen lassen, in der Weise, daß entgegengesetzte Glieder mit dem kleinsten Atomgewicht die Endpunkte einnehmen, intermediäre mit dem höchsten Atomgewicht die Mitte;

(1) Phil. Mag. [4] XXVI, 248. — (2) Gehalten in der Royal Society; Chem. News VIII, 147; Pharm. J. Trans. [2] V, 176. — (3) Phil. Mag. [4] XXVI, 380. — (4) Phil. Mag. [4] XXVI, 515. — (5) Phil. Mag. [4] XXVII, 119; theilweise und im Auszug findet sich die Discussion in Chem. Centr. 1864, 240. — (6) Pogg. Ann. CXX, 680.

Allgemeine  
theoretisch-  
chemische  
Betrach-  
tungen.

und weiter, welche Elemente als gleichzeitig zwei oder mehreren der sich kreuzenden Linien angehörig zu betrachten sind.

Von Beguyer de Chancourtois (1) sind weitere Belege für die Anwendbarkeit der von Ihm beschriebenen „tellurischen Schraube“ (2) mitgetheilt worden. Das Eisen gehört nach derselben z. B., wenn die gewöhnlichen oder thermischen Aequivalente willkürlich geändert werden, sowohl einer Gruppe harter Stoffe mit dem numerischen Character n. 11, als auch einer anderen mit dem Werthe n. 7 an, und zwar der ersten als Stahl (55), der zweiten als Roheisen (49—56). Stahl ist hiernach nur Eisen, in welchem der numerische Character 55 vollkommen entwickelt ist (Theorie der Stahlbildung). In ähnlicher Weise bespricht Beguyer (3) in einer zweiten Notiz die Stellung des Thalliums und einiger anderen Elemente und legt allgemeinere Ergebnisse Seiner Betrachtungsweise dar.

Bestimmung  
des spec. Gew.  
fester Körper.

G. Tschermak (4) hat Mittheilung gemacht über eine nach dem Princip von Gadolin (5) construirte verbesserte Wage zur Bestimmung des spec. Gew. von Mineralien und zur Ausführung anderer, bei mineralogischen Untersuchungen nothwendiger Gewichtsbestimmungen. Er hat ihre Brauchbarkeit durch Versuche belegt und sie insbesondere als bequemes Reiseinstrument empfohlen.

Bestimmung  
des spec. Gew.  
von Flüssig-  
keiten.

Zur Graduirung von Aräometern für Flüssigkeiten von höherem spec. Gew. als Wasser hat Pouillet (6) ein neues Verfahren beschrieben, worüber bis jetzt nur eine kurze Anzeige vorliegt.

(1) Compt. rend. LVI, 253; Instit. 1863, 48. — (2) Jahresber. f. 1862, 6. — (3) Compt. rend. LVI, 479; Instit. 1863, 110. — (4) Wien. Acad. Ber. XLVII (1. Abth.), 294. — (5) Jahresber. f. 1859, 9. — (6) Compt. rend. LVI, 888.

A. Schafarik (1) hat sich die Aufgabe gestellt, die zur Ermittlung der wahren Moleculargröße unorganischer Verbindungen erforderliche exacte Kenntniss ihrer physikalischen Eigenschaften, insbesondere des spec. Volums, zu vervollständigen. Seine vorliegende erste Mittheilung bezieht sich auf das spec. Gew. einiger, in vollkommen reinem Zustand dargestellter Substanzen. — Die Bestimmungen geschahen in enghalsigen Kölbchen mit feingeriebener Substanz, zum Theil unter Wasser, zum Theil unter Steinöl (dem bei 100°-120° siedenden Antheil, über Natrium rectificirt); das Auskochen wurde im Vacuum vorgenommen. Wir geben hier die von Schafarik erhaltenen Resultate; sie sind, mit einer Ausnahme, Mittelwerthe aus mehreren Versuchen, deren Zahl in Klammern beige-  
setzt ist.

Beziehungen  
zwischen  
Zusammen-  
setzung und  
spec. Gew.  
bei festen  
und flüssigen  
Körpern.

	Zahl der Bestimmungen	Spec. Gew.	bei C°.
Vanadinoxidul VO	(3)	4,72	16°
Vanadinsäure VO <sub>3</sub>	(3)	3,56	20
Schwefelvanadin VS?	(2)	4,70	21
Molybdänsäure MO <sub>3</sub> Geschmolzen, schön krystallisirt	(2)	4,39	21
Wolframbisulfid WS <sub>2</sub> , durch Erhitzen von krystallisirter Wolframsäure in Schwefelwasserstoff, so lange Wasserdampf entwich, erhalten	(2)	6,26	20
Chromsäure CrO <sub>3</sub>	(1)	2,819	20
Chromsulfid nach Liebig Cr <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	(2)	3,77	19
Chromsulfid nach Wöhler?	(2)	2,79	10
Chromchlorid Cr <sub>2</sub> Cl <sub>3</sub>	(2)	3,03	17
Telluroxyd TeO <sub>2</sub> , durch Eintragen von gepulvertem Tellur in concentr. Salpetersäure und Schmelzen des gebildeten Krystallpulvers er- halten	(2)	5,98	20
Selens. Baryt BaO, SeO <sub>3</sub>	(2)	4,67	22
Chroms. Baryt BaO, CrO <sub>3</sub>	(2)	4,49	23
Mangans. Baryt BaO, MnO <sub>2</sub> , durch Erhitzen von reinem Manganhyper- oxyd mit chlors. Kali und Barythydrat bis zur Zersetzung des			

(1) Wien. Acad. Ber. XLVII (2. Abth.), 256; J. pr. Chem. XC, 12; Zeitschr. Chem. Pharm. 1863, 408; Chem. Centr. 1863, 577; Bull. soc. chim. VI, 18.



	Zahl der Bestimmungen	Spec. Gew.	bei C°.
chlora. Kalis, Auslaugen mit Wasser, Waschen des Pulvers mit verdünnter Säure und Wasser, Trocknen und schwaches Glühen erhalten	(2)	4,85	23°
Selens. Blei $\text{PbO}$ , $\text{SeO}_2$	(2)	6,87	22
Arsenigs. Blei $\text{PbO}$ , $\text{AsO}_3$ , durch Fällen von salpeters. Blei mit einer gesättigten Lösung von arseniger Säure in warmem verdünntem Ammoniak erhalten; grobkörniges Krystallpulver, unter dem Mikroskop warzig-rauhe Kugeln, aus concentrisch gruppirten Prismen zusammengesetzt	(2)	5,85	23.

Die Besprechung der spec. Volume, welche diesen spec. Gew. entsprechen und die Folgerungen, die sich daran knüpfen lassen, hat Schafarik späteren Mittheilungen vorbehalten.

Bezüglich der spec. Volume des Aldehyds und des Aethylenoxydes und daraus gezogener Folgerungen vgl. den Bericht über organische Chemie.

Bestimmung  
des spec. Gew.  
von  
Dämpfen.

Zur Bestimmung von Dampfdichten bei Temperaturen über  $1040^\circ$  (dem von Ihnen beobachteten Siedepunkte des Zinks) wenden H. Sainte-Claire Deville und Troost (1) eine Muffel an, die in einen mit Gaskohle geheizten Ofen eingesetzt ist und in welcher Sie zwei gleichgrosse und gleichförmige Ballons von glasirtem Porcellan (um das Ankleben derselben an die Muffel zu verhüten, sind sie mit Platin umwickelt) symmetrisch disponiren: der eine Ballon enthält Jod oder auch nur Luft, der andere die zu prüfende Substanz. Wenn die Temperatur die erforderliche Höhe erreicht hat, werden die Porcellanstöpsel mit dem Knallgasgebläse angeschmolzen und dann weiter in der früher (2) beschriebenen Weise verfahren. Deville

(1) Compt. rend. LVI, 891; Instit. 1863, 148; Bull. soc. chim. V, 434; Ann. Ch. Pharm. CXXVII, 274; Chem. News VII, 253, 266; Zeitschr. Chem. Pharm. 1863, 644; Chem. Centr. 1863, 534; J. pr. Chem. XCI, 65; im Ausz. Zeitschr. anal. Chem. II, 346. — (2) Jahresber. f. 1859, 25.

und Troost theilen folgende, neu bestimmte Dampf-  
dichten mit.

Bestimmung  
des spec. Gew.  
von  
Dämpfen.

I. Substanzen, deren Aeq. 1 Vol. Dampf entspricht :

	Temperatur	Beobachtete    Berechnete Dampfdichte	
Sauerstoff . . . . .	0°	1,1056	1,1082
Schwefel . . . . .	860	2,28	2,22
„ . . . . .	1040	2,28	—
Selen . . . . .	860	7,67	5,54
„ . . . . .	1040	6,87	—
„ . . . . .	1420	5,68	—
Tellur . . . . .	1890	9,00	8,98
„ . . . . .	1489	9,08	—
Phosphor . . . . .	gegen 500	4,35	4,29
„ . . . . .	1040	4,50	—
Arsen . . . . .	gegen 564	10,60	10,38
„ . . . . .	860	10,20	—

II. Substanzen, deren Aeq. 2 Vol. Dampf entspricht :

Tantalchlorid $TaCl_5$ . . . . .	350	9,6	
Niobchlorid $NbCl_5$ . . . . .	350	10,9	

III. Substanzen, deren Aeq. 4 Vol. Dampf entspricht :

Schwefelammonium $NH_4S$ . . . . .	99,5	1,26	1,18
Schwefelsäurehydrat $SO_3, HO$ . . . . .	440,0	1,74	1,70

IV. Substanzen, deren Aeq. 8 Vol. Dampf entspricht :

Chlorammonium $NH_4Cl$ . . . . .	350	1,01 ●	0,98
„ . . . . .	1040	1,00	—
Bromammonium $NH_4Br$ . . . . .	440	1,67	1,70
„ . . . . .	860	1,71	—
Jodammonium $NH_4J$ . . . . .	440	2,59	2,50
„ . . . . .	860	2,78	—
Schwefelwasserstoff-Schwefel- ammonium $NH_4S, HS$ . . . . .	56,7	0,89	0,88
Cyanammonium $NH_4Cy$ . . . . .	100	0,79	0,76
Salzs. Aethylamin $C_2H_5N, HCl$ . . . . .	350	1,44	1,41
Salzs. Anilin $C_{12}H_7N, HCl$ . . . . .	350	2,19	1,88
Quecksilberchlorid-Chlorammo- nium $NH_4Cl, HgCl$ . . . . .	440	3,50	3,25

Die Ausdehnung der Porcellengefäße ist bei dem angegebenen Verfahren, wenn der Versuch vollständig gelungen war, selbstverständlich nicht zu berücksichtigen;

sie muß dagegen in Rechnung gezogen werden, wenn Luft in den Ballons zurückgeblieben ist. Um in solchen Fällen die erforderlichen Correctionen anbringen zu können, haben Deville und Troost (1) die Methode modificirt und in einer vorläufigen Notiz über die Weise, in welcher Sie den Siedepunkt des Zinks, sowie den Ausdehnungscoefficienten des Porcellans der Dampfdichteballons und der Luftpyrometer zwischen  $0^{\circ}$  und der Siedetemperatur des Zinks bestimmt haben, einige allgemeine Andeutungen gegeben, bezüglich welcher wir auf Ihre Mittheilung verweisen.

Dampfdichte  
im leeren  
und im gas-  
erfüllten  
Raum.

Regnault (2) zieht aus einer Reihe von Versuchen den Schluss, daß die Dichtigkeit des Wasserdampfs im leeren Raum und bei geringem Druck nach dem Mariotte'schen Gesetz und nach der theoretischen Dichtigkeit des Wasserdampfs berechnet werden kann, wenn der Dampf nicht mehr als 0,8-gesättigt ist; daß aber die wirkliche Dichtigkeit beträchtlich größer als die berechnete ausfällt dann, wenn der Dampf sich der Sättigung nähert. Entweder soll dies herrühren von einer wirklich anormalen Condensation des Wasserdampfs nahe am Sättigungszustand, oder auch davon, daß bei annähernder Sättigung ein Theil des Wassers an den Glaswänden condensirt bleibt, ohne die Dampfform anzunehmen.

Was die Dichtigkeit (und Spannkraft) des Wasserdampfs in gaserfülltem Raum betrifft, so kommt Regnault zum Schluss, daß man bis auf  $\frac{1}{100}$  genau das Gewicht des, ein bekanntes Volum Luft sättigenden Wasserdampfs berechnen kann, wenn man dessen Dichte constant 0,622, der Dichte der Luft unter gleichen Verhältnissen, annimmt

(1) Compt. rend. LVII, 897; Instit. 1868, 878. — (2) In Seinem Werk: Relation des expériences pour déterminer les lois et les données physiques nécessaires au calcul des machines à feu, t. II, Paris 1862; auch unter dem Titel: Mémoires de l'académie des sciences de Paris t. XXVI, p. 701 ff.

und als seine Spannkraft jene nimmt, die der Wasserdampf für die gegebene Temperatur im luftleeren Raume hat.

Analoge Untersuchungen mit anderen flüchtigen Flüssigkeiten führten zum Ergebniss, dass man für gewisse Substanzen bedeutende Fehler begehen kann, wenn man sich damit begnügt, das Gewicht des in gegebenem Volum Gas enthaltenen Dampfs nach der Spannkraft, welche der Dampf im luftleeren Raum zeigt und nach seiner theoretischen Dichtigkeit zu berechnen. Bei 0° giebt die Rechnung die Menge Alkoholdampf um  $\frac{1}{7}$  zu groß, bei 10° um  $\frac{1}{8}$  zu hoch; ebenso ungefähr  $\frac{1}{8}$  bei 20° und 21°,4. Für Aether stimmt die Berechnung einer Beobachtung bei 0° ziemlich gut, und auch bei 10° ist die berechnete Dampfmenge nur wenig grösser als die gefundene. Versuche waren auch mit Benzol und Schwefelkohlenstoff gemacht, die Aufzeichnungen aber verloren gegangen.

Th. Graham hat Seine früheren classischen Untersuchungen durch eine Abhandlung (1) über die moleculare Beweglichkeit der Gase vervollständigt. Er erinnert zunächst daran, dass der Durchgang von Gasen durch enge Oeffnungen in dreierlei Weise stattfinden kann, je nachdem sie durch eine feine Oeffnung in dünner Wand strömen (Effusion), oder durch Capillarröhren (Transpiration), oder durch in einer dickeren Schicht enthaltene Poren von grosser Feinheit (Diffusion). Er erörtert, wodurch die beiden ersten Bewegungsweisen characterisirt sind (2); Er bespricht die Erscheinungen, welche beim Durchgang durch poröse Scheidewände unter Druck statthaben und zeigt, wie sich das verschiedene Verhalten von Gasen unter diesen Umständen zur partiellen Scheidung von Gemengen benutzen lässt.

Diffusion  
von Gasen.

(1) Phil. Mag. [4] XXVI, 409; Lond. R. Soc. Proc. XII, 611; Chem. News VIII, 79, 91; Compt. rend. LVII, 181; Instit. 1863, 241; Pogg. Ann. CXX, 415; Pharm. J. Trans. [2] V, 166; Ann. ch. phys. [4] I, 154; N. Arch. ph. nat. XIX, 288; Zeitschr. anal. Chem. II, 850 in kurzem Auszuge. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1849, 98.

Diffusion  
von Gasen.

Denkt man sich die Lumina eines Systems von Capillarröhren unendlich verengert, so daß das System die Structur eines feinporösen Körpers annimmt, so wird die Transpiration aufgehoben und an ihre Stelle tritt die Diffusion. Effusion und Transpiration betrachtet Graham als Bewegungen von Gasmassen, Diffusion als eine Bewegung der Gasmoleküle, und diesen den Gasmolekülen eigenthümlichen Bewegungszustand als die Ursache, welche in geschlossenen Räumen die Erscheinungen der Spannung hervorruft und in Berührung mit feinporösen Substanzen die Gasmoleküle in diese hinein und durch sie hindurchtreibt. Statt demnach das Diffusionsvermögen als von dem spec. Gew. abhängig zu betrachten, sind richtiger diese beiden Eigenschaften von der molecularen Bewegung abzuleiten. Liefse sich die moleculare Bewegung eines Gases dauernd vermehren, so müßte es zugleich ein geringeres spec. Gew. annehmen. — Substanzen von genügend feiner Porosität wirken demnach wie Siebe, welche die Gasmassen zurückhalten und nur Moleküle hindurchlassen. Am reinsten zeigen diese Wirkung Platten von künstlich geprefstem Graphit (von etwa 3 MM. Dicke; natürlicher Graphit besitzt lamellare Structur und zeigt die Diffusion nicht); diesem steht gebrannter unglasirter Thon nahe, weniger geeignet sind pulverige nicht krystallinische Substanzen überhaupt, insofern sie nach dem Grade ihrer Porosität neben der Diffusion auch Transpiration zulassen können. Indem wir bezüglich der zahlreichen Versuche Graham's und der von Ihm angewandten Diffusiometer auf die Abhandlung verweisen, heben wir nur Folgendes hervor: Während die Transpirationszeiten (für den Durchgang gleicher Volume durch enge Capillarröhren) sich verhalten

für Sauerstoff	wie 1
„ Kohlensäure	„ 0,72
„ Wasserstoff	„ 0,44,

sind die Zeiten, in welchen gleiche Volume durch eine 0,5 MM. dicke Graphitplatte strömen, der Quadratwurzel

aus der Dichte proportional, wobei die Schnelligkeit des Durchgangs übrigens zu dem Druck in geradem Verhältniß steht. Unter einem Druck von 100 MM. Quecksilberhöhe verhielten sich die Diffusionszeiten

Diffusion  
von Gasen.

			$\sqrt{\text{der Dichte, Sauerstoff} = 1.}$
für Sauerstoff	wie	1	1
„ Kohlensäure	„	1,1886	1,1760
„ Wasserstoff	„	0,2472	0,2502.

Nahezu dieselben Zahlen gab eine 2,2 MM. dicke Platte von Biscuit; für eine 12 MM. dicke Gypsplatte (zuerst über Schwefelsäure, dann bei 60° C. getrocknet) wichen dagegen die beobachteten Diffusionszeiten sehr erheblich von den berechneten ab, sowohl bei schwächerem als bei stärkerem Druck, und deuten auf eine, unter dem Einfluß des Drucks neben der Diffusion stattfindende Transpiration hin, was frühere abweichende Resultate (1) erklärt. — Da Wasserstoff durch eine Graphitplatte mit fast genau derselben Geschwindigkeit in Luft übergeht, wie in das Vacuum, so muß die treibende Kraft in beiden Fällen dieselbe sein. — Den Durchgang eines Gases durch eine poröse Scheidewand in das Vacuum bezeichnet Graham als Diffusion in einer Richtung oder einfache Diffusion; die gewöhnliche, bei welcher zwei verschiedene Gase sich in entgegengesetzten Richtungen bewegen, als doppelte, zusammengesetzte oder reciproke Diffusion oder auch als Interdiffusion.

*Atmolyse* nennt Graham die theilweise, durch Diffusion bewirkte Trennung der Bestandtheile eines Gemenges von Gasen. Der Betrag desselben ist um so größer, je mehr die Bestandtheile des Gemenges in ihrer Dichte verschieden sind; er ist übrigens für ein gegebenes Gemenge proportional dem Druck, d. h. dem Unterschiede der besonderen Pressungen, welche auf beiden Seiten der Scheide-

(1) Vgl. Jahresber. f. 1857, 8.

Diffusion  
von Gasen.

wand stattfinden und erreicht folglich seinen höchsten Werth, wenn das Gemenge in ein nahezu vollkommenes Vacuum diffundirt. Um continuirliche Gasströme mit einer größeren porösen Oberfläche in Berührung zu bringen, ersetzte Graham zu diesen Versuchen die Diffusiometer mit Graphitplatte durch gebrannte unglasirte Thonröhren von verschiedenem Kaliber, z. B. die Röhre einer Kölnischen Tabakspfeife von 2 Fuß Länge und 2,5 MM. lichtigem Durchmesser, die nach Art des Liebig'schen Kühlers in einer kürzeren und weiteren Glasröhre befestigt wurde. Wird die Glasröhre mit einer Luftpumpe in Verbindung gesetzt und evacuirt und sodann ein Gasgemenge in langsamem Strom durch die Thonröhre geleitet, so diffundirt der leichtere Gemengtheil in großer Menge ins Vacuum; der dichtere Gemengtheil nimmt in dem ausströmenden, nicht diffundirten Gase in einem arithmetischen Verhältniß zu, während das Volum dieses nicht diffundirten Antheils in einem geometrischen Verhältniß abnimmt. Es diffundirten z. B. von 10 Litern Luft, die während einer Stunde zugeleitet wurden, 9 Liter; in dem austretenden Gase war der Sauerstoffgehalt auf 23,1 Volumprocente gestiegen; eine Mischung gleicher Volume Wasserstoff und Sauerstoff, wovon 14 Liter in zwei Stunden in den Apparat eintraten, gab während dieser Zeit 0,45 Liter Gas, worin der Wasserstoffgehalt auf 5 Volumprocente gesunken war. — Wenn die äußere Glasröhre entfernt wurde, so daß die Diffusion in die atmosphärische Luft stattfand, änderte sich der Vorgang nur insofern, als sich dem austretenden Gase Luft beigemischt hatte. — Graham hat zuletzt noch die Interdiffusion von Gasen ohne alle Scheidewand untersucht. Ein Glascylinder von 0,57 Meter Höhe wurde im unteren Zehntel seiner Capacität mit Kohlensäure, darüber mit atmosphärischer Luft gefüllt und nach einer bestimmten Zeit der Kohlensäuregehalt des oberen Zehntels bestimmt. Der Glascylinder war in den ersten Versuchen locker mit Baumwolle gefüllt, um Strömungen zu vermeiden, welche

Vorsicht sich jedoch unnöthig zeigte. Es enthielt die obere Schichte Diffusion von Gasen.

nach Minuten	5	7	10	15	20	40	80
Kohlensäure in Vol.-pC.	0,86	0,96	1,51	1,69	2,55	5,37	8,75,

während die Diffusion mit einem Gehalt von 10 pC. ihren Abschluß erreichen mußte; die Kohlensäure hatte demnach in einer Minute einen mittleren Weg von 73 MM. nach Oben zurückgelegt. Wasserstoff bewegte sich in einem, in ähnlicher Weise angestellten Versuch mit einer Schnelligkeit von 350 MM. in der Minute nach Unten.

Ch. Matteucci (1) hat sich, veranlaßt durch die unten angeführten Versuche von Deville über Diffusion der Gase durch Platin, davon überzeugt, daß Wasserstoff und Kohlensäure leicht durch trockene Gypsröhren in Luft diffundiren, nicht aber oder nur langsam durch solche, die mit Wasser getränkt wurden. Matteucci sieht hierin die Erklärung der von Ihm gleichfalls durch Versuche bestätigten Thatsache, daß in vegetabilischen und thierischen Membranen eingeschlossene Gase nur sehr langsam in die Luft diffundiren. — Gründlicher ist dieser Gegenstand schon längst von Brimmeyr (2) untersucht worden.

E. Becquerel hatte bei einer früher angeführten Untersuchung (3) zur Bestimmung hoher Temperaturen ein thermoelectrisches Pyrometer in Anwendung gebracht und die Angaben desselben durch Vergleich mit denen eines Luftpyrometers mit Platinreservoir auf Temperaturgrade reducirt. Da die so gewonnenen Resultate nicht unerheblich von früheren abweichen, so haben H. Sainte-Claire Deville und Troost (4), von der Vermuthung geleitet,

Diffusion von Gasen durch Metalle bei hoher Temperatur.

Einfluß derselben bei der Anwendung von Luftpyrometern.

(1) Compt. rend. LVII, 251; Instit. 1863, 253; N. Arch. ph. nat. XVIII, 103; Bull. soc. chim. V, 546; Chem. Centr. 1864, 225; J. pharm. [3] XLV, 221. — (2) Jahresber. f. 1857, 9. — (3) Jahresber. f. 1862, 17. — (4) Compt. rend. LVI, 977; Instit. 1863, 161; Phil. Mag. [4] XXVI, 336; Ann. Ch. Pharm., Suppl. II, 387; Chem. Centr. 1863, 1048; Chem. News VII, 294; im Ausz. Bull. soc. chim. V, 433; N. Arch. ph. nat. XVIII, 99; Zeitschr. anal. Chem. II, 351; Dingl. pol. J. CLXXI, 199.



Diffusion von Gasen durch Metalle bei hoher Temperatur.  
Einfluß derselben bei der Anwendung von Luftpyrometern.

dafs in der Anwendung des Platingefäßes eine Fehlerquelle liege, das Verhalten des dichten Platins gegen Gase bei hohen Temperaturen einer Untersuchung unterworfen. Sie benutzten ein aus geschmiedetem Platin dargestelltes Rohr, das in einer etwas kürzeren und weiteren Porcellanröhre mit zwei Korkstopfen so befestigt war, dafs zwischen beiden Röhren ein ringförmiger Zwischenraum blieb, der mit dem Inneren des Platinrohrs nicht direct communicirte; letzteres war mit Caoutchoucpfropfen geschlossen. Durch eingesetzte Glasröhren konnte ein Gasstrom sowohl durch den mit Porcellanstücken gefüllten äufseren Zwischenraum als durch die Platinröhre selbst geleitet werden. Es zeigte sich, wenn Wasserstoff durch den äufseren Raum und atmosphärische Luft (beide Gase rein und trocken) durch die Platinröhre strömte, bei gewöhnlicher Temperatur keine Diffusion: die austretenden Gase waren unverändert. Bei langsamem Erhitzen des Apparates verringerte sich der Sauerstoffgehalt der atmosphärischen Luft und Wasser mit kleinen Mengen von Salpetersäure wurde gebildet; bei ungefähr 1100° entwich aus der Platinröhre nur noch Stickstoff und Wasser, in noch höheren Temperaturen mischte sich dem Stickgase Wasserstoff bei. Die Luft, welche von der Rothglühhitze an bei steigenden Temperaturen aus der Platinröhre austrat, enthielt

O	19,0	16,7	15,5	12,3	10,5	8,8	5,9	3,0	0
N	81,0	83,3	84,5	87,7	89,5	91,2	94,1	97,0	100

Bei 1100° und darüber

H	1,3	21,9
N	98,7	78,1.

Aus dem äufseren Raume trat dann eine viel kleinere Menge von völlig reinem Wasserstoff aus; wurde die Zuleitung desselben unterbrochen, so entstand ein Vacuum. Während des Erkaltens wiederholten sich diese Erscheinungen in umgekehrter Ordnung bis zum Verschwinden der Diffusion. — Kohlensäure an der Stelle des Wasserstoffs zeigte die Diffusion nicht; wurde dagegen Kohlen-

säure durch das Platinrohr und Wasserstoff durch den äußeren Raum geleitet, so traten in der Glühhitze neben Kohlensäure reichliche Mengen von Kohlenoxydgas und Wasserstoff aus dem Platinrohr aus. — Versuche mit einem gegossenen Platinrohr von 2 MM. Wandstärke gaben völlig dasselbe Resultat. — Deville und Troost schlossen hieraus, daß Luftpyrometer von Platin, da dieselben sich, wenn unmittelbar den Feuerungsgasen ausgesetzt, wie poröse Röhren verhalten, richtige Temperaturangaben nicht liefern können.

Diffusion von Gasen durch Metalle bei hoher Temperatur. Einfluß derselben bei der Anwendung von Luftpyrometern.

E. Becquerel (1) hat hierauf erwiedert, daß bei Seinen Versuchen kein Wasserstoff mit dem Platingefäße in Berührung gekommen sei (das Platinreservoir des Pyrometers war in eine irdene Röhre oder in eine solche von Porcellan oder Eisen eingeschoben). Er wiederholte einen Theil Seiner Bestimmungen mit Luftpyrometern von Porcellan sowie mit einem solchen von Eisen (dieser wurde mit Stickstoff gefüllt) und erhielt für die Temperatur des siedenden Zinks im Mittel von zehn Versuchen  $891^{\circ}$  (Maximum  $898^{\circ}$ , Minimum  $884^{\circ}$ ), während die frühere Bestimmung mit dem Luftpyrometer von Platin  $932^{\circ}$  ergeben hatte. Aus dem Vergleich der Angaben des thermoelectrischen Pyrometers und des Luftpyrometers von Porcellan schließt Becquerel, daß die früher von Ihm erhaltenen Werthe etwas zu hoch sind. Derselbe fand jetzt (Seine früheren Angaben sind in Klammern beigelegt):

den Siedepunkt des Cadmiums bei	$720^{\circ}$	( $746^{\circ}$ )
den Schmelzpunkt des Silbers bei	$916^{\circ}$	( $960^{\circ}$ )
" " " Goldes "	$1037^{\circ}$	( $1092^{\circ}$ )
" " " Palladiums zwi-		
	schen $1360^{\circ}$ u. $1380$	(zw. $1460^{\circ}$ u. $1480^{\circ}$ )
" " " Platins zwi-		
	schen $1460^{\circ}$ u. $1480^{\circ}$	(zw. $1560^{\circ}$ u. $1580^{\circ}$ )
Untere Grenze der Temperatur des positiven Kohlenpols bei der Erzeugung des Volta'schen Lichtbogens	$2000^{\circ}$	

(1) Compt. rend. LVII, 855; Instit. 1868, 369.

Diffusion von  
Gasen durch  
Metalle bei  
hoher Tem-  
peratur.  
Einfluß der-  
selben bei  
der Anwen-  
dung von  
Luftpymo-  
metern.

H. Sainte-Claire Deville und Troost (1) sind durch diese Mittheilung veranlaßt worden, auch das Verhalten des Platins innerhalb einer irdenen Röhre durch folgenden Versuch zu prüfen. Eine dicke Platinröhre ohne Löthung und mit Gasleitungsröhren verbunden wurde in eine etwas kürzere irdene Röhre eingeschoben und in derselben durch mit Thon lutirte Korkstopfen befestigt. Als dieses System einem Gaskohlenfeuer ausgesetzt und vollkommen trockene Luft durch die zwischen 200° und 300° getrocknete Platinröhre geleitet wurde, zeigten sich, sobald das Platin erglühte, Wasserdämpfe (in einer Stunde wurden 35 Milligrm. Wasser gesammelt), die nach einiger Zeit verschwanden, aber wieder auftraten, sobald ein Gefäß mit Wasser in den Aschenraum gebracht wurde. — Deville und Troost besprechen noch die neueren Temperaturbestimmungen Becquerel's, welche Sie als ungenau betrachten. Sie erhielten bei Wiederholung Ihres früheren Versuchs (2) für den Siedepunkt des (damals schon untersuchten käuflichen) Zinks 1039° (früher 1040°). — Bezüglich weiterer Discussionen über denselben Gegenstand, in welchen Becquerel (3) einerseits und Deville (4) andererseits die Richtigkeit Ihrer Angaben und Resultate aufrecht erhalten, müssen wir auf die untenstehende Literatur verweisen (5).

Es schlossen sich hier Beobachtungen an, welche H. Sainte-Claire Deville und Troost (6) bezüglich der Permeabilität des Eisens für Wasserstoff gemacht haben. Den entscheidenden Versuch (bei gewöhnlichem Schmiedeeisen ist die Erscheinung weniger beweisend,

(1) Compt. rend. LVII, 894; Instit. 1863, 377; im Auss. J. pr. Chem. XCI, 72. — (2) Jahresber. f. 1859, 25. — (3) Compt. rend. LVII, 925, 936; Instit. 1863, 385. — (4) Compt. rend. LVII, 985; Instit. 1863, 386. — (5) In übersichtlichem Auszug ist die ganze Discussion gegeben in Chem. Centr. 1864, 290. — (6) Compt. rend. LVII, 965; Instit. 1863, 193; Dingl. pol. J. CLXXI, 201; Chem. Centr. 1864, 299.

insofern dasselbe wie das geschmiedete Platin die Structur eines Schwammes hat, dessen Theilchen durch Hämmern genähert wurden) führten Sie mit einer Röhre von Gußstahl (derselbe war so arm an Kohlenstoff, daß er sich nicht härten liefs und so weich, daß die Röhre in der Kälte bis auf eine Wandstärke von 3-4 MM. ausgezogen werden konnte; dieselbe bestand demnach in Wirklichkeit aus geschmolzenem Schmiedeeisen) in folgender Weise aus: Die Röhre, an deren beide Enden mittelst Silberloth engere Kupferröhren angesetzt waren, wurde in eine offene Porcellanröhre eingeschoben und ihr eines Ende luftdicht mit einem Apparat verbunden, welcher reinen Wasserstoff lieferte, das andere mit einer rechtwinkelig gebogenen Glasröhre, deren senkrecht niedergehender 0,8 Meter langer Schenkel in Quecksilber tauchte. Als nach 8-10stündigem Durchleiten des Wasserstoffs durch den stark erhitzten Apparat die Zuleitungsröhre abgeschmolzen wurde, stieg das Quecksilber, das schon während des Durchleitens aspirirt wurde, in der senkrechten Röhre sogleich bis zu 740 MM. Höhe. In der eisernen Röhre war demnach, ob schon auf ihren Wandungen der ganze atmosphärische Druck lastete, in Folge der endosmotischen Wirksamkeit des Metalls ein fast vollkommenes Vacuum entstanden. Deville und Troost werden noch untersuchen, ob auch der Stickstoff das Eisen durchdringt; Sie heben hervor, daß eiserne Röhren wegen dieser aufsaugenden Kraft bei der Construction geschlossener Apparate, die einer hohen Temperatur ausgesetzt werden sollen, nicht anwendbar sind.

Diffusion von Gasen durch Metalle bei hoher Temperatur.

Einfluß derselben bei der Anwendung von Luftpyrometern.

H. Sainte-Claire Deville (1) hat weitere Mittheilungen gemacht über das Zerfallen (dissociation) (2) von Verbindungen, insbesondere des Wassers und der

Zersetzungen durch Wärme.

(1) Compt. rend. LVI, 195; Instit. 1868, 38; Ann. Ch. Pharm. CXXVI, 184; Chem. News VII, 229; Bull. soc. chim. V, 120; im Ausz. J. pharm. [3] XLIII, 177. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1857, 58; f. 1859, 29; f. 1860, 24.

Zersetzungen  
durch  
Wärme.

**Kohlensäure**, unter dem Einflusse höherer Temperaturen. Er führt zunächst einige Versuche an, welche ihm die Permeabilität von Röhren aus Irdenzeug für Gase bestätigten. Wasserstoff, der in raschem Strom durch eine solche poröse Röhre geleitet wird, diffundirt vollständig in die atmosphärische Luft, welche, ungeachtet des in der Röhre herrschenden Drucks, in dieselbe eintritt; das ausströmende, über der Wanne aufgefangene Gas enthielt 20,8 pC. Sauerstoff und 79,2 pC. Stickstoff. Wird die poröse Röhre mittelst zweier Korke in eine weitere Röhre von Porcellan (1) eingefügt und jede der beiden Röhren mit Gasleitungsröhren in der Weise versehen, daß ein gesonderter Gasstrom sowohl durch das innere Rohr als durch den äußeren Zwischenraum von ringförmigem Querschnitt geleitet werden kann, so findet beim Durchleiten von Wasserstoff durch den inneren und von Kohlensäure durch den äußeren Hohlraum ebenfalls Diffusion statt: aus der porösen Röhre tritt fast reines Kohlensäuregas, aus der äußeren dagegen Wasserstoff aus. — Leitet man, während der Apparat auf 1100° bis 1200° erhitzt wird, Wasserdampf durch die innere Röhre und Kohlensäure in den äußeren Raum (welcher zu diesem Versuch mit Stücken von Biscuit auszufüllen ist) und fängt man die ausströmenden Gase gemeinschaftlich in einer hohen Glasröhre über Kalilauge auf, so sammelt sich in derselben ein explosives Gemenge von Wasserstoff (aus der äußeren Röhre), Sauerstoff (welcher nebst der Kohlensäure aus der inneren Röhre tritt), Kohlenoxyd, von der Einwirkung des Wasserstoffs auf die Kohlensäure herrührend, und Stickstoff, von der Luft der Gefäße. Auf je 1 Grm. Wasser wurde etwa 1 CC. Knallgas erhalten; doch war der Sauerstoff gewöhnlich in geringem Ueberschuß. Deville führt dann an, daß Wasserdampf, in einer Röhre von Platin bis nahe zum Schmelzpunkte die-

(1) Die von Deville benutzten, innen und außen glasierten Porcellanröhren zeigten sich vollkommen undurchdringlich.

ses Metalls erhitzt, sich in derselben nicht in bemerkbarer Weise zersetzt oder sich beim Austritt wieder vollständig reconstituirt, und daß demnach in der Anwesenheit der Kohlensäure der wesentliche Grund für das Zerfallen in dem angeführten Versuche liegen muß. — Bezüglich dieses Zerfallens selbst giebt Deville folgende Erklärung: Oberhalb 2500° findet vollständige Zersetzung des Wassers statt, indem die Bestandtheile desselben unter Aufnahme von latenter Zersetzungswärme (welche Deville aus bekannten Daten berechnet) in einen Abstand gerückt werden, welcher größer ist als der Radius ihrer Anziehungssphäre. Theilweise wird das Wasser jedoch schon weit unterhalb jener Temperatur (bei der Schmelzhitze des Silbers, 960° bis 1000°) zerlegt. Dieses Zerfallen von Verbindungen im Allgemeinen bei verhältnißmäßig niederen, d. h. bei solchen Temperaturen, welche von der für die vollständige Trennung der Bestandtheile erforderlichen noch beträchtlich abstehen, vergleicht Deville mit dem Verdampfen von Flüssigkeiten unterhalb ihres Siedepunktes. Diejenige Menge eines Dampfes, welche bei einer gegebenen Temperatur zerfallen kann, ist seiner (in Millimetern Quecksilberhöhe ausdrückbaren) Dissociationstension proportional. Ebenso wie Flüssigkeiten in ihrem eigenen Dampfe keine Tension zeigen, sogleich aber weiter verdampfen, wenn diese Atmosphäre entfernt wird, so ist auch die Menge des im Porcellanballon z. B. bei 1200° zerfallenen Wasserdampfs unmerklich, weil die spurweise entstandenen Zersetzungsproducte nicht entfernt werden; sie wird dagegen erheblich, wenn dieser Bedingung der Elimination der Zersetzungsproducte entweder durch Diffusion, wie in dem angeführten Versuch, oder durch Absorption genügt wird.

Nach einer weiteren Mittheilung von H. Sainte-Claire Deville (1) kann auch beim Durchleiten von

(1) Compt. rend. LVI, 322; Instit. 1863, 58; Ann. Ch. Pharm.

Zersetzungen  
durch  
Wärme.

mit Wasserdampf gesättigter Kohlensäure durch eine Porcellanröhre, die mit reinen ausgeglühten Porcellanstücken vollständig gefüllt ist und mittelst eines Gebläses möglichst stark erhitzt wird, eine kleine Menge von Wasserdampf zerlegt werden. In zwei Versuchen betrug das explosive Gasgemenge, in hohen Glasröhren über Kalilauge aufgefangen, nach 2 stündiger Entwicklung 25 bis 30 CC. und enthielt :

	I	II
O	46,1	46,8
H	35,4	81,9
CO	12,0	10,7
N	6,5	10,6.

Dafs in diesen Versuchen die Zerlegung weniger bedeutend ist, als bei Anwendung poröser Röhren, beruht, wie Deville annimmt, auf einer theilweisen, an den weniger heißen Stellen des Apparates stattfindenden Wiedervereinigung des Wasserstoffs und Sauerstoffs, die nicht wie dort durch eine (als Filter wirkende) poröse Röhre geschieden werden. Dafs die Wiedervereinigung keine ganz vollständige ist, hat seinen Grund einerseits in der Anwesenheit der verdünnend wirkenden Kohlensäure, andererseits in der Schnelligkeit des Gasstroms, welcher die Zersetzungsproducte sogleich in Regionen von niedrigerer Temperatur führt. Ebenso findet Deville die Erklärung für die sich scheinbar widersprechenden Thatsachen, dafs beim Eingiefsen von geschmolzenem Platin in Wasser sich Knallgas (mit Stickstoff) entwickelt, während Platin in der Knallgasflamme geschmolzen wird und reiner Wasserdampf in einer heftig glühenden Platinröhre nicht zum Zerfallen gebracht werden kann, darin, dafs im ersten Falle die in Berührung mit dem glühenden Metall gebildeten Zersetzungsproducte des Wasserdampfs sich beim

Aufsteigen schnell unter die für die Verbrennung erforderliche Temperatur abkühlen und zugleich durch das im Wasser gelöst gewesene, entbundene Stickgas verdünnt werden, während im anderen Falle der Wiedervereinigung sowohl wegen der Abwesenheit fremder Gase, als wegen der durch die latente Wärme des Wasserdampfs in allen Theilen des Apparates unterhaltenen hohen Temperatur kein Hinderniß entgegen steht. — H. Sainte-Claire Deville (1) hat ferner auch das Zerfallen der Kohlensäure beobachtet. Vollkommen reines Gas, welches mit einer Schnelligkeit von 7,83 Liter in der Stunde durch eine auf etwa 1300° erhitzte, mit Porcellanstückchen gefüllte Porcellanröhre (diese war in einer weiteren Porcellanröhre befestigt, welche ihrerseits wieder in ein eisernes, mit Thon beschlagenes Rohr eingeschoben wurde) strömte, lieferte in einer Stunde 20 bis 30 CC. eines von Kalilauge nicht absorbirbaren Gasgemenges von der Zusammensetzung O 30,0; CO 62,3; N 7,7 Vol. Dieselbe Menge Kohlensäure, in derselben Zeit durch den kalten Apparat geleitet, gab ein unabsorbirbares Residuum von nur 1,4 CC., 14 Vol. O und 86 Vol. N enthaltend.

Zersetzungen  
durch  
Wärme.

In einer Abhandlung über physikalische Eigenschaften der Körper im flüssigen und gasförmigen Zustand zieht J. A. Groshans (2) aus der bekannten Eigenschaft der im Gaszustand auf 4 Volume condensirten Körper, bei gleichem Druck und gleicher Temperatur Dampfdichten proportional den Atomgewichten zu haben, für das Verhältniß der Dampfdichte bei gleichem Druck aber bei den Siedetemperaturen  $s$  und  $s'$  die Formel

Beziehung  
zwischen  
Zusammen-  
setzung und  
Dampfdichte.

$$\frac{d}{d'} = \frac{s}{s'} \cdot \frac{273 + s'}{273 + s},$$

(1) Compt. rend. LVI, 729; Instit. 1863, 121; N. Arch. ph. nat. XVII, 69; Ann. Ch. Pharm. CXXVII, 108; Zeitschr. Chem. Pharm. 1863, 641; Bull. soc. chim. V, 443; Chem. News VII, 248; im Ausz. Chem. Centr. 1863, 538. — (2) N. Arch. ph. nat. XVII, 5.



Beziehung  
zwischen  
Zusammen-  
setzung und  
Dampfdichte.

in welcher  $a$  und  $a'$  die Atomgewichte der zwei Körper bedeuten, deren Dampfdichten  $d$  und  $d'$  verglichen werden. Für Wasser ( $H_2O$ ) ist  $a' = 18$ ,  $s' = 100$  und  $d' = 6$  (da Wasser als aus 6 Volumen, nämlich 4 Wasserstoff und 2 Sauerstoff angesehen wird) und danach ergibt sich die Dampfdichte eines Körpers zu

$$d = \frac{a}{18} \cdot \frac{373}{273 + s} \cdot 6$$

Für 24 Körper  $C_pH_qO_r$  hat Groshans nach dieser Formel die Dampfdichten berechnet, dabei die nöthige Siedetemperatur als Mittel einiger oft sehr abweichender Angaben verschiedener Beobachter, ohne Rücksicht darauf, daß die Angaben sich nicht alle auf gleichen Druck beziehen, genommen und erkannt, daß die so berechneten Dampfdichten dieser 24 Körper nahezu gleich der Atomzahl  $p + q + r$  sind. Für zwei Körper  $C_pH_qO_r$  und  $C_{p'}H_{q'}O_{r'}$  dieser Gruppe ist also

$$\frac{d}{d'} = \frac{p + q + r}{p' + q' + r'}$$

Hiernach glaubt Groshans im Princip als Gesetz annehmen zu dürfen, daß die Dampfdichten bei gleichem Druck und correspondirenden Temperaturen (wie die Siedetemperaturen) bei allen Körpern  $C_pH_qO_r$  im directen Verhältniß der Atomzahlen stehen, wenn nicht andere unbekannte Ursachen Einfluß auf jene Dampfdichten haben. Wegen dieser unbekannten Einflüsse wird das Verhältniß der Atomzahl  $p + q + r$  zur Dampfdichte  $d$  im allgemeinen nicht gleich 1 sondern gleich  $x$  sein und dies  $x$  wird die *Abweichung* des Körpers genannt. Groshans findet, daß sich für die Substanzen aller homologen Reihen annähernd dieselben Abweichungen und zwar in derselben Ordnung folgend ergeben. Er ist der Meinung, daß die Anzahl der möglichen Abweichungen keine große sein könne. Da viele isomere Verbindungen sehr verschiedene Siedetemperaturen haben, so können die Abwei-

Abweichungen nicht von der Atomzahl und auch nicht vom Atomgewicht abhängig sein, es werden dieselben vielmehr durch die Formel

Beziehung  
zwischen  
Zusammen-  
setzung und  
Dampfdichte.

$$\sqrt{\frac{m}{5}}$$

darzustellen versucht, worin  $m$  successive = 1, 2, 3 . . . *Vollständige* Reihen werden jene genannt, bei welchen die Abweichung des Körpers, der die  $m^{\text{te}}$  Stelle in der homologen Reihe einnimmt,  $\sqrt{\frac{m}{5}}$  beträgt. Es kommt aber häufig vor, daß die ersten Abweichungen fehlen, obgleich die ersten Glieder der Reihe existiren; solche homologe Reihen heißen *unvollständige*.

Für acht homologe Reihen, theils vollständige, theils unvollständige, werden die Abweichungen nach der Formel  $\sqrt{\frac{m}{5}}$  berechnet und außerdem, so weit die Daten reichen, auch noch aus den Siedepunkten; die auf beide Arten berechneten Abweichungen sind annähernd dieselben. Die Reihe  $C_nH_{2n}O_4$  zeigt eine Sonderbarkeit, insofern zwischen der Ameisensäure  $C_2H_4O_4$  und der Propionsäure  $C_3H_6O_4$  zwei Abweichungen auftreten, nämlich  $\sqrt{\frac{3}{5}} = 0,7745$  und  $\sqrt{\frac{4}{5}} = 0,8944$ , während zwischen beiden Körpern in der Reihe nur eine Substanz, die Essigsäure, liegt; die Abweichung dieser ist unsicher, ungefähr die Mitte zwischen  $\sqrt{\frac{3}{5}}$  und  $\sqrt{\frac{4}{5}}$  haltend.

G r o s h a n s versteht unter dem *Siedeäquivalent* die Atomzahl  $p + q + r$  eines Körpers. Die Siedeäquivalente des Kohlenstoffs, des Wasserstoffs, des Sauerstoffs sind 1, wenn die Atomgewichte dieser Elemente zu 6,  $\frac{1}{2}$ , 8 genommen werden.

Aus der Betrachtung der Verbindungen  $C_pH_qO_rCl$  will G r o s h a n s erschließen, ob das Chlor ein einfacher oder zusammengesetzter Körper sei. Beträgt nämlich das Siede-

Beziehung  
zwischen  
Zusammen-  
setzung und  
Dampfdichte  
(und stü-  
ckgem spec.  
Volum).

äquivalent des Körpers  $C_p H_q O_r Cl_s$ , welches als Product seiner Dampfdichte  $d$  und seiner Abweichung gefunden wird  $(p + q + r + s)$ , so ist das Siedeäquivalent des Chlors gleich 1 und dieses wie C, H und O ein einfacher Körper; berechnet sich aber das Siedeäquivalent der Verbindung zu  $(p + q + r + s \cdot y)$  so ist das Siedeäquivalent des Chlors gleich  $y$  und ein Atom Chlor ist aus  $y$  elementaren Atomen zusammengesetzt. Aus der Berechnung einer grossen Zahl von Körpern schliesst in dieser Art Groshans, dass das Chlor aus 8 elementaren Atomen bestehe. Aehnliche Rechnungen sollen die Frage nach der Zusammengesetztheit des Broms u. s. w. entscheiden können. Wegen mangelnder Daten will Groshans keine sicheren Angaben ausser über Chlor machen und glaubt, für Brom sei das Siedeäquivalent 18 bis 20, für Jod 28 oder 30, für Arsenik 7, Zinn 6. Bei der Berechnung wird von der Erfahrung Gebrauch gemacht, dass Substitutionsproducte dieselben Abweichungen wie die ursprünglichen Substanzen haben.

Im zweiten Theil der Abhandlung wird die Formel  $V \sqrt{\frac{m}{s}}$  zur Berechnung der Abweichung zu begründen gesucht. Es wird zunächst ausgesprochen, dass alle Körper, welche in verschiedenen vollständigen Reihen denselben Rang (die gleiche Ordnungszahl  $m$ ) haben, auch gleiches reducirtes Volum (1) besitzen; es zeigt sich ferner, dass solchen Körpern auch gleiche Abweichungen zukommen. Hieraus folgt, dass für alle Körper gleichen Ranges die um 273 vermehrten Siedetemperaturen den Atomgewichten direct und den Siedeäquivalenten verkehrt proportional sind, und ferner, dass die specifischen Volume in demselben zusammengesetzten Verhältniss stehen. Für Körper verschiedenen Ranges gilt das Gesetz nur insoweit,

(1) Vgl. Jahresber. f. 1860, 18.

als nicht unbekannte Umstände Einfluss auf die specifischen Volume haben. Diese unbekannten Ursachen beziehen sich auf den Rang der Körper.

Beziehung zwischen Zusammensetzung und Dampfdichte (und flüssigem spec. Volum).

An der Aetherreihe  $C_nH_{2n}O_4$  wird nachgewiesen, dass die Producte der flüssigen specifischen Volume mit  $\frac{p+q+r}{n}$  proportional den Ordnungszahlen  $n$  der

Glieder der Reihe fortschreiten, und daraus gefolgert, dass das flüssige spec. Volum eines Körpers überhaupt gefunden wird, wenn man seine Ordnungszahl mit seinem Atomgewicht multiplicirt, durch sein Siedeäquivalent dividirt und endlich mit einer theoretisch constanten Zahl (ungefähr 8,6) multiplicirt. Der letzte Zahlencoefficient könne durch die Wirkung der Molecularkräfte modificirt werden. Hiernach ist das Verhältniss der flüssigen spec. Volume zweier Körper, mögen diese derselben oder verschiedenen homologen Reihen angehören, gleich dem Product dreier Verhältnisse, nämlich: der Atomgewichte, der Siedeäquivalente und der Ordnungszahlen ( $m$ ). Andererseits wird dargethan, dass das Verhältniss der flüssigen spec. Volume auch durch das Product folgender drei Verhältnisse gemessen wird: der Atomgewichte, der Siedeäquivalente und der Abweichungen. Also ist das Verhältniss der Ordnungszahlen gleich dem der Abweichungen. Und da für  $m' = 5$  die Abweichung 1 ist, so ist allgemein die Abweichung eine Function von  $\frac{m}{5}$ ; die Form dieser Func-

tion wird als  $\sqrt{\frac{m}{5}}$  errathen, die Richtigkeit durch Vergleich mit früher aus den Siedetemperaturen berechneten nachgewiesen.

A. Cahours (1) hat gefunden, dass die Abweichungen von der theoretischen Dichte, welche die Dämpfe

(1) Compt. rend. LVI, 900; Instit. 1863, 145; Bull. soc. chim. V, 438; Ann. Ch. Pharm. CXXVIII, 68; J. pr. Chem. XCI, 69; Chem. News VII, 278; In Ann. Chem. Centr. 1868, 539.

Beziehungen  
zwischen  
Zusammen-  
setzung und  
Dampfdichte.

vieler Verbindungen bei, dem Siedepunkte naheliegenden Temperaturen zeigen, und welche nach Seiner Vermuthung auf einer Lösung der flüssigen Substanz im Dampf beruhen, auch bei denjenigen Derivaten dieser Verbindungen stattfinden, in welchen Wasserstoff innerhalb des Radicals durch Chlor und analoge Stoffe ersetzt wurde, nicht aber bei solchen, deren typischer Wasserstoff durch positive oder durch Säureradiale substituirt ist. Als Beleg hat Cahours die folgenden Bestimmungen mitgetheilt.

	Siede- punkt	Dampfdichte		
		Beobachtet	bei	Berechnet
Essigsäureanhydrid . . . .	137° - 138°	3,673 3,580 3,563 3,584 3,487 3,489	152° 172 185 226 242 255	3,562
Essigs. Methyl . . . . .	58	2,595	77	2,585
Essigs. Aethyl . . . . .	74	3,087	98	3,079
Essigs. Amyl . . . . .	125	4,602	148	4,558
Monochloressigsäure . . . .	188	3,810 3,762 3,559 3,445 3,366 3,388	208 208 222 240 261 270	3,278

Auch die Thiacetsäure zeigte, obschon in geringem Grade, eine veränderliche Dampfdichte; die berechnete wurde jedoch, da die Verbindung sich schon bei 138° unter Färbung zu zersetzen anfang, nicht erreicht.

Thiacetsäure $\begin{matrix} C_4H_5O_2 \\ H \end{matrix} \} S_2$ .	93 - 95°	2,936 2,889 2,778 2,784 2,864	110° 115 131 138 151	2,684
--	----------	---	----------------------------------	-------

Die Abkömmlinge der Buttersäure verhalten sich denen der Essigsäure ähnlich. — Cahours bespricht ferner die Verbindungen, bei welchen, obschon sie aus

der Vereinigung zweier gleichen Gas- oder Dampfvolume entstanden sind, das Dampfvolum dennoch nicht gleich der Summe der Volume der Bestandtheile ist, wie die Gay-Lussac'sche Regel verlangt. Er hebt hervor, daß Salmiak dieser Regel gemäß 8 Vol. Dampf bildet, während die ähnlich zusammengesetzten Verbindungen von Salzsäure mit Kohlenwasserstoffen (Terpentinöl, Amylen, Caproylen u. a.) nur 4 Vol. Dampf geben, und erklärt diese Verschiedenheit durch die Annahme, daß im Salmiak Ammoniak und Salzsäure mit Beibehaltung ihres chemischen Characters juxtaponirt seien, während in den anderen und überhaupt in den Verbindungen  $C_mH_nX_2$  (worin  $X_2 = H_2, Cl_2, Br_2, HCl$  u. s. w.) das letztere Glied nur die unbefriedigte Affinität des Kohlenstoffs sättige, in der Verbindung aber seinen individuellen Character nicht mehr besitze, sondern gewissermaßen im latenten Zustande vorhanden sei. — Bei dem Versuch, die Dampfdichte des essigs. Ammoniaks zu bestimmen, blieb krystallisirtes neutrales Acetamid im Ballon zurück.

Die Frage (1), ob sogenannte abnorme (8 Vol. entsprechende) Dampfdichten auf einer Spaltung der Dämpfe beruhen, ist mehrfach erörtert und ihre von Pebal angeregte experimentale Beantwortung von mehreren Forschern versucht worden.

Abnorme  
Dampf-  
dichten.

H. Sainte-Claire Deville und Troost (2) halten die Annahme, daß die, 8 Volumen entsprechenden Dampfdichten nur scheinbare und auf die Spaltung der Verbindungen zurückzuführen seien, für unzulässig. Sie fanden, daß Chlorammonium einer Temperatur widersteht, bei welcher Ammoniakgas schon zur Hälfte in Stickgas und Wasserstoff zerfällt, und daß, wenn bei noch höheren Temperaturen (etwa  $1100^{\circ}$ ) auch das Chlorammonium (in Salz-

(1) Vgl. Jahresber. f. 1862, 5. — (2) In der S. 16 angeführten Abhandlung.

Abnorme  
Dampf-  
dichten.

säure, Stickstoff und Wasserstoff) zerlegt wird, diese Zer-  
setzungsproducte sich weder beim Erkalten, noch beim  
Ueberleiten über Platinschwamm in einer dunkelroth-  
glühenden Röhre wieder vereinigen. — Salzs. Aethylamin  
zerfiel in hoher Temperatur nur zum kleinsten Theil in  
Aethylchlorür und Ammoniak, die sich beim Erkalten  
gleichfalls nicht wieder vereinigten. — Cyanammonium,  
das sich bei den höchsten Temperaturen aus Ammoniak  
und Kohle bildet, zeigt die abnorme (8 Vol. entsprechende)  
Dampfdichte schon bei 100°, bei welcher Temperatur ein  
Zerfallen in Ammoniak und Blausäure nicht angenommen  
werden kann. Blausäure wird überdies schon in schwacher  
Glühhitze zerlegt. (Vergl. bei Cyan.) — Deville und  
Troost erblicken die zunächst liegende Aufgabe der  
Wissenschaft in der Vervielfältigung von Untersuchungen,  
um den Kreis hierher gehöriger wohl constatirter That-  
sachen zu erweitern.

J. A. Wanklyn und J. Robinson (1) prüften das  
Verhalten der Dämpfe von Schwefelsäurehydrat und von  
Phosphorchlorid durch eine Diffusionsanalyse. Sie be-  
nutzten zu diesem Zweck, um die mit der Anwendung  
poröser Scheidewände verbundene Schwierigkeit und Un-  
sicherheit (2) zu umgehen, einen einfachen Apparat, be-  
stehend aus einem 500 CC. fassenden Kolben, über dessen  
10 MM. weiten Hals ein zweiter kleinerer Kolben von  
100 CC. Inhalt gestülpt war, so daß zwischen den Wan-  
dungen der beiden Hälse ein schmaler Zwischenraum  
blieb; der obere Kolben war mit einer seitlich angelöthe-  
ten Gasleitungsröhre versehen. Die zu prüfende Substanz

(1) Lond. R. Soc. Proc. XII, 507; Phil. Mag. [4] XXVI, 545; Compt.  
rend. LVI, 547; Zeitschr. Chem. Pharm. 1868, 177; J. pr. Chem.  
LXXXVIII, 490; Bull. soc. chim. V, 249; im Ausz. Chem. Centr. 1868,  
536; Zeitschr. anal. Chem. II, 185; Ann. Ch. Pharm. CXXVII, 110. —

(2) Wanklyn und Robinson vermuthen, daß Asbest in höherer  
Temperatur zersetzend auf flüchtige Verbindungen einwirken kann.

Abnorme  
Dampf-  
dichten.

wurde in das grössere Gefäß gebracht, der ganze Apparat hierauf in Luftbade über den Siedepunkt der Substanz erhitzt und gleichzeitig durch die seitliche Röhre ein Strom eines trockenen Gases (Luft oder Kohlensäure) zugeleitet, das durch die zwischen den beiden Kolben gebliebene Fuge entweichen konnte. Nachdem die Diffusion eine genügende Zeit gedauert hatte, wurde der Apparat dem Erkalten überlassen und der Inhalt des größeren Kolbens untersucht. Diffundirte der Dampf als Ganzes, so mußte das Residuum noch die ursprüngliche Zusammensetzung zeigen; der specifisch schwerere Bestandtheil mußte dagegen vorwiegen, wenn ein Zerfallen stattgefunden hatte. — Es ergab ein angewandtes Gemenge von 95 Th. Schwefelsäuremonohydrat und 5 Th. Wasser nach 1stündiger Diffusion in Luft bei  $520^{\circ}$  im Rückstand 60 Th. Schwefelsäuremonohydrat und 40 Th. Schwefelsäureanhydrid. In einem zweiten Versuch hinterließ eine Mischung von 99 Th. Monohydrat und 1 Th. Wasser nach etwas kürzerer Diffusion bei  $445^{\circ}$  einen Rückstand von der Zusammensetzung: 75 Th. Monohydrat und 25 Th. Anhydrid. Dieses Residuum war in beiden Versuchen theilweise krystallinisch und rauchte an der Luft. — Reines Phosphorchlorid  $\text{PCl}_5$  (es enthielt weder Chlortür  $\text{PCl}_3$ , noch überschüssiges Chlor; die Chlorbestimmung ergab 84,67 pC., die Rechnung erfordert 85,16 pC.) zerfiel, als es im Kohlensäurestrom bei  $300^{\circ}$  diffundirte (1), theilweise in freies Chlor, das in dem entweichenden Gase nachgewiesen wurde, und in Phosphorchlortür  $\text{PCl}_3$ , wie die auf Zusatz von Quecksilberchlorid und Salzsäure zum Rückstand erfolgende Fällung von Calomel zeigte. In einem ersten Versuch wurden nach  $\frac{3}{4}$ stündiger Diffusion 0,0175 Grm. Calomel aus dem Rückstande gefällt, in einem zweiten nach 2 stündiger Diffusion 0,0288 Grm.

(1) Wenn die Diffusion in atmosphärischer Luft stattfindet, so enthält der Rückstand nicht Phosphorchlorür, sondern Oxychlorid  $\text{PO}_2\text{Cl}_2$ .



Abnorme  
Dampf-  
dichten.

H. Sainte-Claire Deville (1) hält, ohne die Richtigkeit der Beobachtungen von Pebal (2) und von Wanklyn und Robinson zu bestreiten, doch die Folgerungen dieser Forscher nicht für gerechtfertigt. Er nimmt an, daß in Ihren Versuchen die Diffusion nicht schon vorhandene Spaltungsproducte geschieden, sondern die Spaltung erst ganz in derselben Weise veranlaßt habe, wie die Diffusion in Wasser Alaun und saures schwefels. Kali zerlegt. Als Argument für Seine Ansicht führt Deville noch an, daß trockenes Salzsäuregas und Ammoniakgas, in ein Gefäß geleitet, welches durch Quecksilberdampf auf  $350^{\circ}$  erhitzt wurde, sich unter Temperaturerhöhung (trotz der Abkühlung durch die Wandungen des Gefäßes zeigte das Luftthermometer  $394^{\circ},5$ ) zu Salmiak vereinigen. Dieser wird demnach bei  $394^{\circ},5$  noch nicht zersetzt, obschon die bei  $350^{\circ}$  bestimmte Dampfdichte desselben 8 Vol. entspricht. — Wanklyn und Robinson (3) bestreiten dagegen die Zulässigkeit des Vergleichs der Diffusion wässriger Lösungen in große Mengen von Wasser mit der eines Dampfes in einen großen Ueberschuß eines indifferenten Gases, weil 1) die wässrige Lösung des Alauns und des sauren schwefels. Kali's schon freie Schwefelsäure enthalten könne, und 2) das Wasser seiner energischen chemischen Verwandtschaft wegen nicht als ein indifferentes Medium zu betrachten sei. — Sie sehen andererseits in dem von Deville beobachteten Zerfallen von Wasser und Kohlensäure nur einen weiteren Beleg für den bekannten Einfluß poröser Substanzen auf chemische Anziehung. — Bezüglich der Bildung von Salmiak oberhalb der Temperatur, bei welcher derselbe die abnorme Dampfdichte zeigt, vermissen Sie den Nachweis, daß die in raschem Strom zugeleiteten Gase vor ihrer

(1) In der S. 81 angeführten Notiz. — (2) Jahresber. f. 1862, 5. — (3) Compt. rend. LVI, 1237; Bull. soc. chim. V, 481; Chem. Centr. 1863, 541; Zeitschr. anal. Chem. II, 348.

Verbindung wirklich auf  $350^{\circ}$  erhitzt waren. — H. Sainte-Claire Deville hält in seiner Erwiderung (1) die Beweiskraft des letztern Versuchs aufrecht; Er wiederholt, daß das Zerfallen der Kohlensäure nicht in porösen, sondern in dichten Porcellanröhren stattfand und fordert den Beweis, daß alle solche Substanzen, die eine 8 Vol. entsprechende Dampfdichte zeigen und nur diese, in ihrem eigenen Dampfe bei der Temperatur der Bestimmung, ohne Intervention anderer Körper, und zwar vollständig zerfallen.

Abnorme  
Dampf-  
dichten.

C. Marignac (2) hat Deville's Ansicht beigestimmt und sich gegen die absolute Gültigkeit des Satzes, daß den Molecülen aller zusammengesetzten Körper im Gasezustande gleiche Raumerfüllung zukomme, ausgesprochen. Auch bezüglich der unzerlegten Körper hält Marignac, indem Er auf das so verschiedene Verhalten des Wasserstoffs und der Alkoholradicale im freien Zustande hinweist und die Frage aufwirft, welche Zersetzungsproducte sich ergeben müßten, wenn 1 Molecül Ammoniak ( $\text{NH}_3$ ) oder Wasser ( $\text{H}_2\text{O}$ ) der Zersetzung unterworfen werden könnte, die Annahme, daß das Molecül immer aus mehreren Atomen bestehe, nicht für genügend gerechtfertigt. — H. Kopp (3) betrachtet es noch als eine offene Frage, ob abnorme Dampfdichten in allen Fällen nur als scheinbare oder ob in einigen als wirkliche zu betrachten sind. Er hebt hervor, daß die Zersetzung einer Verbindung durch Diffusion ihrer wässerigen Lösung in überstehende Flüssigkeit und die Zersetzung von Dämpfen durch das ungleiche Diffusionsvermögen der in denselben anzunehmenden Bestandtheile nicht ganz vergleichbare Vorgänge sind, daß die an und für sich unwahrscheinliche

(1) Compt. rend. LVI, 1239; Bull. soc. chim. V, 482; Chem. Centr. 1863, 542; Zeitschr. anal. Chem. II, 348. — (2) N. Arch. ph. nat. XVIII, 180. — (3) Ann. Ch. Pharm. CXXVII, 118; Chem. Centr. 1863, 825.

Abnorme  
Dampf-  
dichten.

**Annahme des Freiwerdens von Bestandtheilen einer dampfförmigen Verbindung, lediglich auf Grund eines physikalischen Verhaltens, welches für sie erst dann existirt, wenn sie den freien Zustand angenommen haben, unzulässig erscheint und daß somit die Diffusion nicht die Ursache des Zerfallens sein kann.** — B. H. Paul (1) erblickt dagegen in der verschiedenen Diffusionsfähigkeit der Bestandtheile von Dämpfen eine Kraft, welche die chemische Anziehung derselben überwinden kann.

Auch E. Erlenmeyer (2) hat Seine Ansichten über denselben Gegenstand dargelegt. Bezüglich des Phosphor- und Arsendampfes stellt Derselbe die Hypothese auf, daß bis jetzt nur die aus 2 Molekülen bestehenden polymeren Modificationen derselben bekannt sind (insofern 4 Vol. Phosphordampf  $P_4$ , und 4 Vol. Arsendampf  $As_4$  entsprechen), welche durch genügend hohe Temperatur wohl ebenso in einfache Moleküle gespalten werden können, wie dies für den Schwefeldampf schon gelungen ist (3). Sollte dies nicht erreicht werden, so lasse sich doch immer nur schließen, daß es Verbindungen giebt, die durch eine erhöhte Temperatur schwer oder nicht zerfallen, während andere dadurch leicht in einfachere Atomgruppen (wie der polymere Schwefeldampf) oder in einzelne Atome (Quecksilber, Cadmium) zerlegt werden. Als solche leicht zerlegbare Verbindungen betrachtet Erlenmeyer diejenigen, welchen s. g. abnorme Dampfdichten zukommen. Indem Er annimmt, daß die Gay-Lussac'sche Regel nur für die Fälle gültig ist, in welchen aus 2 heterogenen Molekülen durch doppelten Austausch zwei neue entstehen, nicht aber für diejenigen, in welchen sie sich zu einem Molekül einer Verbindung vereinigen, sieht Er in den, 8 Vol. entsprechenden Dampfdichten selbst einen ge-

(1) Chem. News VII, 291. — (2) Zeitschr. Chem. Pharm. 1868, 650.  
— (3) Jahresber. f. 1859, 25.

nügenden Beweis dafür, daß ein Zerfallen stattgefunden hat. Salmiakdampf ist demnach eine Gemenge von Salzsäure und Ammoniak, weil er die abnorme Dichte zeigt.— Die von Deville und Troost beim Zusammenleiten von Salzsäure und Ammoniak beobachteten Erscheinungen erklärt Erlenmeyer (1) durch die Annahme, daß beide Gase vor dem Zusammentreffen nur eine mäßige Temperatur (etwa  $200^{\circ}$ ) besaßen, daß sie sich unter Erhitzung (etwa auf  $250^{\circ}$ ) vereinigten und die Verbindung dann bei weiterer Wärmezufuhr ( $350^{\circ}$ ) wieder zerlegt wurde, wobei die Bildung von Salzsäure aus den, mit dem Stickstoff einzeln verbundenen, Chlor- und Wasserstoffatomen die Steigerung der Temperatur auf  $394^{\circ},5$  veranlaßt habe. Dafür, daß der Salmiakdampf bei den Temperaturen, bei welchen Ammoniak schon theilweise zerfällt, die Zersetzungsproducte des Ammoniaks nicht giebt, so wie für die Beständigkeit der Blausäure bei Gegenwart von Ammoniak (im Cyanammoniumdampf) findet Erlenmeyer Analogieen in dem Einfluß, welchen kleine Mengen fremder Gase auf die Verbindung von Wasserstoff und Chlor (2), oder von Wasserstoff und Sauerstoff üben:

Abnorme  
Dampf-  
dichten.

H. Kopp (3) hat einige allgemeine Ergebnisse einer größeren, über die specifische Wärme starrer Körper ausgeführten Untersuchung in einer vorläufigen Mittheilung besprochen. Er hebt aus den von ihm beobachteten Fällen, in welchen Verbindungen von analoger chemischer Constitution auch annähernd gleiche Atomwärme (Product aus dem Atomgewicht in die specifische Wärme) haben, diejenigen hervor, für welche diese Analogie in der Zusammensetzung nur dann existirt, wenn die neueren (mehräquivalentigen) Atomgewichte benutzt werden. So wie

Spec. Wärme  
fester Körper.  
Beziehungen  
zwischen  
Zusammen-  
setzung und  
spec. Wärme.

(1) Zeitschr. Chem. Pharm. 1868, 620 Anmerkung und 786. —

(2) Jahresber. f. 1857, 45. — (3) Ann. Ch. Pharm. CXXVI, 362; Compt. rend. LVI, 1251; LVII, 47; Bull. soc. chim. V, 482, 484; Chem. Centr. 1868, 1057; Chem. News VIII, 90; J. pharm. [8] XLIV, 125; gekürzt N. Arch. ph. nat. XVII, 241.

Spec. Wärme  
fester Körper.

Beziehungen  
zwischen  
Zusammen-  
setzung und  
spec. Wärme.

kohlens. oder kiesel. Salze  $R\Theta_3$  oder  $RSi\Theta_3$  und sal-  
peters. oder chlors. Salze  $RN\Theta_3$  oder  $RCl\Theta_3$ , so haben  
auch übermangans. oder überchlors. Salze  $RMn\Theta_4$  oder  
 $RCl\Theta_4$  und schwefels. oder chroms. Salze  $RSO_4$  oder  $RGr\Theta_4$   
annähernd gleiche Atomwärmen. — Die Atomwärme einer  
Verbindung zeigt sich nur von der empirischen, nicht von  
der rationellen Zusammensetzung abhängig. Bei der Sub-  
stitution eines s. g. Elementes durch eine Atomgruppe  
ändert sich die Atomwärme; sie ist grösser bei Ammo-  
niumverbindungen als bei den entsprechenden Kalium-  
salzen, grösser bei Cyan-, als bei den entsprechenden  
Chlorverbindungen. — Die Atomwärme eines Körpers,  
welcher in einer Verbindung enthalten ist oder in ihr an-  
genommen werden kann, lässt sich mit mehr oder weniger  
Sicherheit indirect bestimmen, indem man von der Atom-  
wärme der Verbindung die bereits bekannte aller übrigen  
Bestandtheile abzieht. Die Atomwärme wasserhaltiger  
Verbindungen kann betrachtet werden als zusammenge-  
setzt aus der des Wassers im starren Zustand und der  
der wasserfreien Verbindung; die der Salze von der For-  
mel  $RR\Theta_4$  (chroms. Blei, wolframs. Kalk) als die Summe  
der Atomwärmen der Verbindungen  $R\Theta$  und  $R\Theta_3$ . —  
Kopp erörtert weiter, dass das Dulong-Petit'sche  
Gesetz, wenn auch auf die grössere Zahl der s. g. Ele-  
mente (für welche sich die Atomwärme  $= 6,4$  etwa er-  
giebt,) doch nicht auf alle anwendbar ist: die Atomwärme  
des Sauerstoffs ( $\Theta$ ) in Verbindungen, in der angegebenen  
Weise abgeleitet, ist annähernd  $= 4$ ; die des Kohlenstoffs  
( $G$ ) in Verbindungen  $= 1,8$  (eben so gross ergab sich  
die des freien, am Diamant bestimmte); die des  
Wasserstoffs etwa 2,3; die des Bors zwischen 2 und  
3; auch die des Fluors scheint erheblich geringer als 6,4  
zu sein. Für den freien Schwefel wurde zwischen  $47^\circ$   
und der Mittelwärme der Werth 5,2 gefunden, etwa der-  
selbe leitet sich für den gebundenen Schwefel aus der  
Atomwärme der Schwefelmetalle ab (Regnault fand für

den Schwefel zwischen 98° und der Mitteltemperatur die Atomwärme = 6,5). — Kopp hält daran fest, daß jedem Elemente für den starren Zustand und genügenden Abstand vom Schmelzpunkt eine spezifische Wärme zukömmt, welche allerdings nach der Dichte oder Lockerheit der Substanz, nach ihrem krystallinischen oder amorphen Zustand etwas schwanken kann, aber im Wesentlichen für das Element im freien Zustand und in Verbindungen gleich bleibt. — Mit der Zahl der elementaren Atome, welche in 1 Atom einer Verbindung enthalten sind, wächst die Atomwärme; bei Verbindungen derjenigen Elemente, welche sich dem Dulong-Petit'schen Gesetz unterordnen, ist  $A.W. = n \times 6,4$  oder es ist  $\frac{A.W.}{n} = 6,4$  (wenn  $n$  die Zahl der elementaren Atome und  $A.W.$  Atomwärme bezeichnet); bei Schwefel- und noch mehr bei Sauerstoffverbindungen ergeben sich dagegen für  $\frac{A.W.}{n}$  Werthe, welche kleiner sind als 6; für Wasser im starren Zustand ist  $\frac{A.W.}{n} = 3$  ungefähr; eine noch niedrigere Zahl wurde bei einigen organischen Substanzen (Zucker, Weinsäure) gefunden.

Spec. Wärme  
fester Körper.Beziehungen  
zwischen  
Zusammen-  
setzung und  
spec. Wärme.

Kopp bespricht zuletzt noch die Folgerungen, welche sich bezüglich der Natur der sogenannten Elemente aus der Atomwärme ergeben. Wäre das Dulong-Petit'sche Gesetz ein allgemein gültiges, so würde die Atomwärme des Jods oder die (aus den Verbindungen abgeleitete) des Chlors zu dem Schlusse berechtigen, daß diese Stoffe, wenn überhaupt zusammengesetzt, dies doch nur in demselben Grade sein können wie die anderen Elemente; es wäre demnach z. B. nicht zulässig, sie als Superoxyde zu betrachten. Läßt man dagegen das Dulong-Petit'sche Gesetz nur als den Ausdruck einer auf gewisse Elemente beschränkten Regelmäßigkeit gelten, erkennt man überdies an, daß nicht allen s. g. Elementen

Zusammen-  
gesetztheit  
der Elemente.

gleiche Atomwärme zukommt und daß die Größe der Atomwärme der verschiedenen Stoffe ein Maass für die Complication ihrer Zusammensetzung abgibt, so sind folgerichtig die unzerlegbaren Stoffe als Verbindungen verschiedener Ordnung zu betrachten; dann erscheint es als möglich, daß ein nachweisbar zusammengesetzter Körper dieselbe Atomwärme haben kann wie ein s. g. Element. (Vergl. auch S. 33 f.)

Beziehungen  
zwischen  
Zusammen-  
setzung und  
spec. Wärme.

In der Absicht, die Allgemeingültigkeit des von Neumann (1) aufgestellten Gesetzes zu prüfen, wonach bei analog zusammengesetzten Verbindungen das Product der specifischen Wärme mit dem Aequivalentgewicht constant sein soll, — in der Hoffnung ein Gesetz der Abhängigkeit dieses Products von der chemischen Zusammensetzung zu entdecken, hat C. Pape (2) die specifische Wärme wasserfreier und wasserhaltiger schwefels. Salze untersucht. Er bedient sich der Mischungsmethode in der Weise, wie sie Neumann zu seinen Versuchen ausbildete, Er giebt eine Beschreibung des schönen Neumann'schen Apparates, eine ausführliche Darlegung der Berechnungsweise der Versuche und eine Kritik der Arbeiten und Methoden Regnault's zur Bestimmung der specifischen Wärme fester und flüssiger Körper.

Nach Neumann's Verfahren wird die specifische Wärme aus der beobachteten Anfangstemperatur des erhitzten Körpers, der Anfangstemperatur der Mischgefäßflüssigkeit und der Maximaltemperatur, welche nach dem Eintauchen des heißen Körpers in der Flüssigkeit eintritt, abgeleitet. Die wirklich eintretende und beobachtbare Maximaltemperatur der Mischung ist nicht nur von den Anfangstemperaturen und den calorischen Werthen (Producten aus Gewicht und spec. Wärme) der Körper abhängig,

(1) Pogg. Ann. XXIII, 81. — (2) Pogg. Ann. CXX, 337, 579; Chem. Centr. 1864, 179.

sondern wird beeinflusst durch die Temperatur der Umgebung, mit welcher das Mischgefäß durch Strahlung, auch wohl Leitung, Wärme tauscht; sie ist auch bedingt von der Art und Weise wie sich die Temperaturunterschiede zwischen den zusammengebrachten Körpern ausgleichen. Deshalb ist die genaue Berechnung der spec. Wärme aus einem Mischungsversuche nicht ganz einfach. Neumann sucht die Aufgabe dadurch zu lösen, daß er die Temperaturen der Kühlflüssigkeit und des in dieselbe getauchten Körpers als mathematische Functionen der Zeit hinstellt; er findet dafür Ausdrücke, in welchen außer den calorischen Werthen der zusammengebrachten Körper und deren Anfangstemperaturen (zur Zeit  $t = 0$ ) auch die GröÙe der freien Oberfläche der Körper, ihr äußeres Leitungsvermögen und die Temperatur der Umgebung als Constante eingehen. Er gelangt zu diesen Functionen durch Integration der linearen Differentialgleichungen, welche das Newton'sche Abkühlungsgesetz liefert. Hierbei ist zu bemerken, daß Neumann und Pape die Gültigkeit dieses Gesetzes bis zu Temperaturdifferenzen von beiläufig  $80^\circ$  annehmen, während nach den berühmten Arbeiten von Dulong und Petit das Newton'sche Gesetz gemeinlich als nur bei kleinen Temperaturunterschieden, welche allerhöchstens auf  $20^\circ$  ansteigen, gültig angesehen wird. Kennt man erst die Temperatur als Function der Zeit, so kann man leicht eine Beziehung zwischen der Zeit, welche verfließt bis das Temperaturmaximum eintritt und den vorerwähnten physikalischen Constanten und Beobachtungsdaten ableiten, auch dann die beobachtete Zeit des Eintritts der Maximaltemperatur benutzen um mittelst derselben jene physikalischen Constanten theilweise zu eliminiren. Die erhaltenen Ausdrücke werden durch Vernachlässigung kleinerer GröÙen vereinfacht. Im Wesentlichen beruhen die Vereinfachungen darauf, daß das Verhältniß des Productes der freien Oberfläche mit der äußeren Leitungsfähigkeit zu dem calorischen

Beziehungen  
zwischen  
Zusammen-  
setzung und  
spec. Wärme.



Beziehungen  
zwischen  
Zusammen-  
setzung und  
spec. Wärme.

Werthe für das Mischgefäß mit seinem Inhalt sehr klein, hingegen für den eingetauchten Körper groß ist und wie Pape meint durch Vergrößern von dessen Oberfläche in allen Fällen sehr groß gemacht werden kann. Durch mehrere successive Annäherungsrechnungen wird folgender Ausdruck für den calorischen Werth des eingetauchten Körpers gefunden :

$$s = \frac{V_m e^{\lambda_1 T} - V_1 \left(1 - \frac{\lambda_1}{\lambda_2}\right)}{V - V_m e^{\lambda_1 T} - V_1 \frac{\lambda_1}{\lambda_2}} s_1$$

Hierin bedeutet :  $V$  den Ueberschuß der Anfangstemperatur des erhitzten Körpers,  $V_1$  den Ueberschuß der Anfangs-,  $V_m$  der Maximaltemperatur der Kühlflüssigkeit über die Temperatur der Umgebung,  $T$  die vom Moment des Eintauchens bis zum Eintritt des Temperaturmaximums verfließende Zeit,  $s$  und  $s_1$  die calorischen Werthe des Körpers und des Mischgefäßes mit der Kühlflüssigkeit, zugehörigem Thermometer, Rührer u. s. w., endlich  $\lambda_1$  und  $\lambda_2$  zwei Constante. Die erste dieser wird in jedem einzelnen Versuche bestimmt; sie ist gleich der, einige Zeit nach dem Eintauchen constant werdenden Differenz der natürlichen Logarithmen der Temperaturüberschüsse des Mischgefäßes über die Umgebung zu Anfang und Ende eines der Einheit gleichen Zeitabschnittes. Die Constante  $\lambda_2$  wird nicht in jedem Versuch ermittelt, sondern einzelne Experimente mit einem und demselben Körper werden so eingerichtet, daß die Anfangstemperatur des Mischgefäßes gleich jener der Umgebung ist; der Werth von  $\lambda_2$  wird dann aus der transcendenten Gleichung

$$\lambda_1 e - \lambda_1 = \lambda_2 e - \lambda_2$$

mit Hülfe des bereits berechneten Werths von  $\lambda_1$  durch Probiren gefunden.

Obenstehender Ausdruck für den calorischen Werth des Körpers, obgleich nur annähernd genau (die Richtigkeit der Grundlage der Rechnung zugegeben) wird von

Pape zur Berechnung Seiner Versuche, bei welchen der erhitzte Körper stets relativ große Oberfläche hatte, gar nicht benutzt; sondern durch abermalige Vernachlässigungen wird die schließlich angewendete Formel

$$s = \frac{V_m - V_1 + V_m \lambda_1 T}{V - V_m - V_m \lambda_1 T} s_1 \quad (\text{I})$$

Beziehungen  
zwischen  
Zusammen-  
setzung und  
spec. Wärme.

erhalten; sie unterscheidet sich nur durch die Anwesenheit der letzten Terme in Zähler und Nenner von der gar nicht corrigirten Formel

$$s = \frac{V_m - V_1}{V - V_m} s_1;$$

sie ist durch successive Vernachlässigungen aus der vollständigeren Formel hervorgegangen und es dürfte schwer sein, sich eine Vorstellung von den Grenzen und dem ungefähren Betrag der vernachlässigten Werthe zu machen. Diese Formel I enthält nicht mehr die Correctionsgröße  $\lambda_1$ , von welcher gesagt wird, daß ihr Einfluß auf das Resultat nicht unbedeutend sei, wenn größere Stücke einer nicht gut leitenden Substanz zur Untersuchung verwendet werden. Wenn Pape behauptet, daß die Fehlerquelle, deren Einfluß durch  $\lambda_2$  beseitigt werden soll, bei den früheren Bestimmungen der spec. Wärme gar nicht beachtet worden sei, so irrt Er (1).

Ueber Pape's Kritik der Regnault'schen Arbeiten wird passender im nächsten Jahresbericht zugleich mit Regnault's Entgegnung berichtet werden.

Als Kühlflüssigkeit benutzt Pape reines Terpentinöl, dessen spec. Wärme in besonderen Versuchen mittelst erhitzten Kupfers bestimmt wird. Die wasserfreien oder nur ein Aequivalent Wasser enthaltenden Salze werden im Apparat auf beiläufig  $100^\circ$  erhitzt und dann in das Terpentinöl des Mischgefäßes geworfen. Die Salze mit mehr

(1) Vgl. Neumann in Pogg. Ann. XXIII, 31 und Regnault in Ann. ch. phys. [2] XLVI, 27 ff.

Beziehungen  
zwischen  
Zusammen-  
setzung und  
spec. Wärme.

Krystallwasser werden aber gleich Anfangs in das Ter-  
pentinöl gelegt, haben die gleiche Anfangstemperatur mit  
diesem und werden mit diesem gleichzeitig durch einge-  
brachtes, auf 100° erhitztes Kupfer erwärmt. Auf diese  
Art, wo das Salz einen Theil der Masse des Mischgefäßes  
bildet, können genaue Bestimmungen der spec. Wärme  
des Salzes nicht gemacht werden. — Die Temperatur-  
änderung des Salzes ist nur klein, der Wärmeeffect des  
heissen Körpers vertheilt sich auf das Salz und die be-  
trächtliche calorische Masse des Mischgefäßes mit seinem  
Inhalt an Terpentinöl, — alle unvermeidlichen Beobach-  
tungsfehler haben einen verhältnißmässig grossen Einfluss  
auf das Resultat. Während Pape es als einen Vorzug  
Seiner Methode vor anderer Forscher Arbeiten bezeichnet,  
Rücksicht darauf zu nehmen, daß im Moment des Tem-  
peraturmaximums der eingetauchte Körper und die umge-  
bende Flüssigkeit des Mischgefäßes noch nicht im Gleich-  
gewicht sind, beachtet Er nicht, daß dies auch für das  
Salz der Fall ist, das von Anfang an im Terpentinöl lag;  
nur ist hier ein kleines Zurückbleiben der Temperatur  
des Salzes gegen jene der leichter beweglichen Flüssigkeit  
von ungleich grösserem Einfluss auf das Resultat als in  
den anderen Fällen, da die ganze Temperaturänderung  
des Salzes nur einige wenige Grade beträgt. Einige  
weitere Bedenken gegen die Genauigkeit der Pape'schen  
Versuche sind zu erheben. Es wird nicht berücksichtigt,  
daß Körper von grosser Oberfläche beim Benetzen mit  
Flüssigkeit sehr merkliche Quantitäten Wärme entwickeln  
können und daß ausserdem noch chemische Wirkungen  
zwischen den Salzen und dem Terpentinöl sich äussern,  
die wohl auch von Wärmeentwicklung begleitet sind.  
Ferner hat im Allgemeinen nicht die ganze Quecksilber-  
masse des Thermometers die Temperatur der die Ther-  
mometerkugel umgebenden Körper, sonach muß die An-  
gabe des Thermometers corrigirt werden, derart, daß man  
berechnet, welches Volum der Theil des Quecksilbers, der

nicht umgeben von der Flüssigkeit des Mischgefäßes ist, haben würde, wenn er von seiner wirklichen Temperatur auf jene der Flüssigkeit gebracht würde. Pape erwähnt einer solchen Correctur nicht und daraus darf, in Anbetracht, daß Er sich sonst so ausführlich ausspricht, geschlossen werden, daß Er sie nicht vorgenommen hat. Endlich ist noch zu erwähnen, daß die genaue Zusammensetzung der Salze keineswegs verbürgt ist, was Pape selbst zugiebt.

In folgender Tabelle sind die Mittelwerthe der gefundenen spec. Wärmen, deren Producte mit den Aequivalentgewichten und jene spec. Wärmen enthalten, die sich bei Annahme der Richtigkeit des Neumann'schen Gesetzes und des Mittels der gefundenen Producte für jede Gruppe von Verbindungen berechnen.

Salze	Beobachtete spec. Wärme	Product mit dem Aequivalentgew.	Berechnete spec. Wärme
1. Wasserfreie schwefels. Salze.			
MgOSO <sub>3</sub> + 0 HO . . . . .	0,224	168,0	0,233
ZnOSO <sub>3</sub> + " . . . . .	0,174	175,3	0,178
MnOSO <sub>3</sub> + " . . . . .	0,182	172,0	0,185
CuOSO <sub>3</sub> + " . . . . .	0,184	183,3	0,175
NiOSO <sub>3</sub> + " . . . . .	0,216	209,5	0,180
2. Schwefels. Salze mit 1 Aeq. Wasser.			
MgOSO <sub>3</sub> + 1 HO . . . . .	0,264	227,7	0,262
ZnOSO <sub>3</sub> + " . . . . .	0,202	226,2	0,202
CuOSO <sub>3</sub> + " . . . . .	0,202	224,0	0,204
NiOSO <sub>3</sub> + " . . . . .	0,237	256,6	0,209
3. Schwefels. Salze mit 2 Aeq. Wasser.			
ZnOSO <sub>3</sub> + 2 HO . . . . .	0,224	276,1	0,217
CuOSO <sub>3</sub> + " . . . . .	0,212	258,9	0,219
4. Schwefels. Salze mit 3 Aeq. Wasser.			
FeOSO <sub>3</sub> + 3 HO . . . . .	0,247	318,0	0,247
5. Schwefels. Salze mit 5 Aeq. Wasser.			
MnOSO <sub>3</sub> + 5 HO . . . . .	0,338	509,5	0,332
CuOSO <sub>3</sub> + " . . . . .	0,316	492,6	0,321
6. Schwefels. Salze mit 7 Aeq. Wasser.			
MgOSO <sub>3</sub> + 7 HO . . . . .	0,407	625,8	0,396
ZnOSO <sub>3</sub> + " . . . . .	0,328	588,8	0,389
NiOSO <sub>3</sub> + " . . . . .	0,341	599,3	0,346
FeOSO <sub>3</sub> + " . . . . .	0,356	618,6	0,350

Pape zieht den Schluss : „Das Product aus spec. Wärme und Aequivalentgewicht wächst mit dem Wassergehalte in der Weise, daß einer Vermehrung desselben um ein Aequivalent eine gleiche Zunahme des Products entspricht.“ Diese Zunahme des Products soll aber eine andere sein, wenn die Salze in nicht krystallisirtem Zustand sich finden (49 im Mittel), als wenn die Salze krystallisirt sind; (64 im Mittel). Es soll hieraus mit sehr großer Wahrscheinlichkeit auf eine verschiedene physikalische Beschaffenheit des Wassers in den wasserhaltigen schwefels. Salzen, je nachdem sie nicht krystallisirt oder krystallisirt sind, geschlossen werden dürfen.

Ausdehnung  
von Flüssig-  
keiten.

Potter (1) hat die von Pierre (2) und von Drion (3) ausgeführten Bestimmungen der Ausdehnung von Flüssigkeiten unterhalb und oberhalb ihres Siedepunktes besprochen und erörtert, wie in beiden Fällen die Volume als hyperbolische Functionen der Temperaturen betrachtet werden können. Auf das Wasser findet diese Ausdrucksweise keine Anwendung.

P. Kremers (4) hat Seine Untersuchungen über die Aenderungen, welche die Modification des mittleren Volums durch Aenderungen der Temperatur erleidet, fortgesetzt und bezüglich der Lösungen von Schwefelsäure in Wasser zur Vervollständigung des früher Gegebenen (5) weitere Mittheilung gemacht. Wir geben hier, wie früher, nur die experimentellen Resultate und verweisen in Bezug auf die aus denselben abgeleiteten Folgerungen auf die Originalabhandlung. — Es ergaben sich für verdünnte Schwefelsäure, welche neben 100 Th. Wasser die über den Columnen stehende Menge von wasserfreier Schwefelsäure enthält und bei 19°,5 das angegebene spec. Gew. zeigt, die nachstehenden Volume für die beigesetzten Temperaturen, das Volum bei 19°,5 = 1 gesetzt.

(1) Phil. Mag. [4] XXVI, 347. — (2) Jahresber. f. 1847-48, 60; f. 1851, 48. — (3) Jahresber. f. 1859, 18. — (4) Pogg. Ann. CXX, 493. — (5) Jahresber. f. 1861, 60.

Wasserhaltige Schwefelsäure							Ausdehnung von Flüssig- keiten.
Sp. Gew.	6,5	12,7	21,1	28,4	38,8	49,1	
	1,0508	1,0950	1,1515	1,1968	1,2559	1,3077	
0° C.	0,99452	0,99200	0,98995	0,98908	0,98874	0,98889	
19,5	1,00000	1,00000	1,00000	1,00000	1,00000	1,00000	
40	1,00888	1,00985	1,01120	1,01182	1,01201	1,01188	
60	1,01849	1,02062	1,02260	1,02353	1,02376	1,02343	
80	1,03049	1,03270	1,03478	1,03567	1,03573	1,03519	
100	1,04409	1,04602	1,04765	1,04828	1,04801	1,04707	
Sp. Gew.	58,8	69,8	88,9	94,6	106,2	122,4	
	1,3534	1,4007	1,4557	1,4957	1,5341	1,5825	
0° C.	0,98900	0,98905	0,98904	0,98895	0,98889	0,98885	
19,5	1,00000	1,00000	1,00000	1,00000	1,00000	1,00000	
40	1,01175	1,01164	1,01158	1,01158	1,01161	1,01163	
60	1,02312	1,02286	1,02271	1,02272	1,02273	1,02276	
80	1,03466	1,03422	1,03397	1,03390	1,03389	1,03395	
100	1,04621	1,04552	1,04511	1,04490	1,04486	1,04496	
Sp. Gew.	140,1	163,5	176,6	189,8	201,9	220,6	
	1,6303	1,6814	1,7078	1,7345	1,7506	1,7704	
0° C.	0,98878	0,98867	0,98853	0,98827	0,98806		
19,5	1,00000	1,00000	1,00000	1,00000	1,00000	1,00000	
40	1,01165	1,01186	1,01203	1,01225	1,01243	1,01265	
60	1,02288	1,02330	1,02362	1,02407	1,02446	1,02471	
80	1,03414	1,03482	1,03532	1,03597	1,03638	1,03681	
100	1,04531	1,04632	1,04696	1,04772	1,04829	1,04879	

Regnault (1) hat die spec. Wärme einer Anzahl von Flüssigkeiten untersucht. Er fand, daß dieselbe im allgemeinen sehr rasch mit der Temperatur zunimmt. Er drückt die Wärmemenge, welche man der Gewichtseinheit der Flüssigkeit zuführen muß um ihre Temperatur von 0° auf t° zu bringen, durch die Interpolationsformel

Q = At + Bt² + Ct³

aus. Wäre die spec. Wärme constant für alle Temperaturen, so würde sich die Formel auf das eine Glied mit der ersten Potenz von t zurückziehen und der Coëfficient A wäre eben die constante spec. Wärme. Aus drei Ver-

(1) Relation etc. (vgl. S. 18), 262.

Spec. Wärme  
von Flüssig-  
keiten.

suchen, in welchen man die Wärmemengen gemessen hat, welche nothwendig sind um die Flüssigkeit auf drei verschiedene Temperaturen zu erwärmen, kann man die Constanten A, B, C berechnen.

*Elementare spec. Wärme* der Flüssigkeit für eine Temperatur  $t$  nennt Regnault die Wärmemenge, welche man der Gewichtseinheit geben muß, um ihre Temperatur von  $t^0$  auf  $(t+1)^0$  zu erhöhen, sie ist bestimmt durch

$$\frac{dQ}{dt} = A + 2 Bt + 3 Ct^2$$

Meist ist es schwer, drei Versuche mit Erwärmungen zu hinreichend verschiedenen Temperaturen zu machen. Regnault begnügt sich dann mit einer einfacheren Formel

$$Q = At + Bt^2$$

und demgemäß für die elementare spec. Wärme bei der Temperatur  $t$

$$\frac{dQ}{dt} = A + 2 Bt$$

Für Wasser hat er schon lange gefunden

$$Q = t + 0,00002t^2 + 0,0000003t^3$$

Nachstehend die Resultate; von der Constante der Formel sind die Logarithmen angegeben, ein nachgesetztes  $n$  deutet an, daß die Constante selbst negativ ist. Wo kein Werth von Log C angegeben, ist die Formel die kürzere mit nur zwei Gliedern.

	Log A	Log B	Log C
Absol. Alkohol . . . .	1,7384166	3,0499296	6,3436027
Terpentinöl . . . .	1,6133977	4,7919279	6,1229947 n
Schwefelkohlenstoff .	1,3714961	5,9112397	
Aether . . . . .	1,7234538	4,4711026	*)
Chloroform . . . . .	1,3661435	5,7051430	
Cyanäthyl . . . . .	1,7063600	3,1032095	
Essigäther . . . . .	1,7221498	4,7186791	
Elaylchlorür . . . . .	1,4656676	4,3420165	
Chlorkohlenstoff (C <sub>2</sub> Cl <sub>4</sub> )	1,2966106	5,9570618	
Petrolen . . . . .	1,6203828	4,6529106	
Aceton . . . . .	1,7045201	4,5982214	
Jodäthyl . . . . .	1,2085549	5,9164183	

\*) Bekanntlich hat 3,0499296 die Bedeutung 0,0499296 — 3.

Beispielshalber mögen hier noch die nach der Formel gerechneten elementaren spec. Wärmen zweier Flüssigkeiten Platz finden. Spec. Wärme  
von Flüssig-  
keiten.

$t =$	Elementare spec. Wärme des	
	Alkohols	Terpentinöls
$- 20^{\circ}$	0,505315	0,38421
0	0,547541	0,41058
$+ 20$	0,595062	0,43376
40	0,647877	0,45376
60	0,705987	0,47056
80	0,769381	0,48419
120	—	0,50188
160	—	0,50682

Von einigen Flüssigkeiten konnten nur die *mittleren* spec. Wärmen bestimmt werden :

Chloräthyl	0,42760	zwischen	$- 27^{\circ},62$	und	$+ 4^{\circ},48$
Schwefeläthyl	0,47858	"	$+ 20$	"	$+ 70$
Ethylbromür	0,17553	"	$+ 13$	"	$+ 106$
Benzol	0,43602	"	$+ 20$	"	$+ 70$
Amylalkohol	0,69345	"	$+ 10$	"	$+ 117$

Die Wärmemenge, welche nöthig ist um eine Flüssigkeit von  $t^{\circ}$  auf  $(t+1)^{\circ}$  zu erwärmen, kann als aus zwei Theilen bestehend angesehen werden, einem Theil, welcher nur die Temperatur des Atoms um  $1^{\circ}$  erhöht, oder mit anderen Worten einem Theil, der die Masseneinheit des Körpers um  $1^{\circ}$  erwärmt, während Volum und gegenseitige Lage der Moleküle ungeändert bleiben, und einem zweiten Theil, welcher benöthigt ist um die Ausdehnung und die Aenderungen in der molecularen Anordnung zu bewirken; dieser zweite Theil ist proportional der inneren Moleculararbeit; der erste Theil, den Regnault die *spec. Wärme des Atoms* nennt, wird als constant, nicht mit der Temperatur veränderlich angesehen. Die Differenz zweier elementaren spec. Wärmen für verschiedene Temperaturen ist demnach gleich der Differenz der zu den molecularen Aenderungen verwendeten Wärmemengen; diese wird mit der Differenz der elementaren Ausdehnungscoefficienten verglichen, das Verhältniß für Alkohol nicht constant



Spec. Wärme  
von Flüssig-  
keiten.

gefunden; die spec. Wärme wächst rascher mit der Temperatur als der Ausdehnungscoefficient.

Regnault untersucht, ob die elementaren spec. Wärmen derselben Substanz für verschiedene Temperaturen nicht in einfachen Beziehungen zu den Volumen stehen, welche diese Substanz bei jenen Temperaturen besitzt. Er findet, daß für Alkohol, Essigäther und Elaylchlorür die elementare Wärmecapacität rascher wächst als das Volum; das Gegentheil bemerkt er für Schwefelkohlenstoff, Aether und Jodäthyl.

Regnault vergleicht die Producte der Atomgewichte ähnlich zusammengesetzter Flüssigkeiten mit ihren elementaren spec. Wärmen bei gleicher Temperatur, (nämlich  $0^{\circ}$ ), und dann diese Producte, gebildet mit den elementaren Wärmecapacitäten bei den respectiven Siedetemperaturen bei 760 MM. Druck. Diese Producte sind :

		bezogen auf $0^{\circ}$	bezogen auf die Siedepunkte
{ Wasser . . . .	HO	112,5	113,9
{ Schwefelkohlenstoff	CS <sub>2</sub>	111,7	115,4
{ Chlorkohlenstoff .	C <sub>2</sub> Cl <sub>4</sub>	380,7	407,8
{ Chloroform . . .	C <sub>2</sub> HCl <sub>3</sub>	346,7	355,9
{ Jodäthyl . . . .	C <sub>4</sub> H <sub>5</sub> J	318,7	336,1
{ Elaylchlorür . . .	C <sub>4</sub> H <sub>4</sub> Cl <sub>2</sub>	361,3	407,1
{ Terpentinöl . . .	C <sub>20</sub> H <sub>16</sub>	698,0	860,8
{ Petrolen . . . .	C <sub>20</sub> H <sub>16</sub>	709,2	1137,3

Nur bei der ersten Gruppe sind diese Producte ziemlich gleich; bei den anderen sind sie sehr merklich verschieden und zwar verschiedener bei den respectiven Siedepuncten, als wenn man für beide Körper gleiche Temperatur ( $0^{\circ}$ ) berücksichtigt.

Endlich vergleicht Regnault noch die Producte der Atomgewichte mit den mittleren spec. Wärmen und zwar zwischen denselben Temperaturgrenzen oder auch zwischen verschiedenen für je zwei Flüssigkeiten, die Er isomorphe nennt, nämlich :

Aether	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O	Chloräthyl	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> Cl	Elaylchlorür	C <sub>4</sub> H <sub>4</sub> Cl <sub>2</sub>
Schwefeläthyl	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> S	Jodäthyl	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> J	Elaylbromür	C <sub>4</sub> H <sub>4</sub> Br <sub>2</sub>

Die Producte fallen sehr verschieden aus.

Von W. R. Grove (1) sind Beobachtungen über die Erscheinungen beim Sieden von Flüssigkeiten mitgeteilt worden, aus welchen wir Folgendes hervorheben. — Ausgekochtes und unter dem Recipienten der Luftpumpe erkaltetes Wasser zeigte, sowohl wenn das Erhitzen durch eine in das Glasgefäß eingeschmolzene Schleife von Platindraht, dessen beide Enden mit den Polen einer Batterie verbunden waren, als auch wenn es durch eine Lampe bewerkstelligt wurde, stoßweises Kochen und der Wasserdampf hinterließ bei der Verdichtung, wie lange auch das Kochen fortgesetzt wurde, immer ein kleines Bläschen Stickgas. — Bei  $\frac{1}{2}$  bis 1 stündigem Kochen von Brom in einer luftleer gemachten und zugeschmolzenen Glasröhre (das Erhitzen geschah auch hier durch eine eingelöthete Schleife von feinem Platindraht; der Versuch war mit der Corrosion des Drahtes durch das Brom beendet) wurden erhebliche Mengen (bis zu  $\frac{1}{4}$  Cubikzoll) Sauerstoff ausgeschieden; Chlorjod verhielt sich ähnlich. — Geschmolzener Phosphor gab beim Durchgang der Electricität aus Platinspitzen Phosphorwasserstoff (in mehreren Versuchen über 1 Cubikzoll); Schwefel gab unter denselben Umständen Schwefelwasserstoff. Dagegen wurde kein Phosphorwasserstoff erhalten, wenn sich der Phosphor unter dem Recipienten der Luftpumpe in einer Metallschale befand, in welche die electrischen Funken aus einer genäherten Metallspitze überschlugen, oder wenn der Phosphor in einer Atmosphäre von Stickstoff durch eine Glaslinse erhitzt wurde; in diesen beiden Fällen überzog sich die Wandung des Recipienten mit einem Anflug von amorphem Phosphor. — Grove kommt hiernach, indem Er an Donny's Versuche (2) erinnert, zu dem Schluß, daß das Sieden nicht oder nicht allein auf der Verände-

(1) Chem. Soc. J. [2] I, 268; Chem. News IX, 149; im Ausz. Chem. Centr. 1864, 209; Dingl. pol. J. CLXXII, 130. — (2) Mémoires de l'Académie royale de Bruxelles 1843.

**Sieden.** rung des Aggregatzustandes einer Flüssigkeit beruhe, sondern daß gleichzeitig ein (in der Flüssigkeit gelöstes oder als Zersetzungsproduct derselben auftretendes) permanentes Gas entbunden werde, welches als Kern für die Dampfbildung diene. Er vermuthet, daß das Stickgas, welches bei der Destillation des Wassers bis zum letzten Tropfen entwickelt wird, in irgend einer Weise mit dem Wasser verbunden war (diese große Verwandtschaft des Stickstoffs zum Wasser lasse es zweifelhaft erscheinen, ob jemals völlig reines gasfreies Wasser dargestellt worden sei) und daß die Entwicklung von Sauerstoff aus Brom und aus Chlorjod, sowie die der Wasserstoffverbindungen aus Phosphor und Schwefel in einem Rückhalt dieser Körper an Sauerstoff, Wasserstoff oder Wasser ihren Grund habe. — Ob eine vollkommen reine Verbindung durch bloße Aenderung ihres Aggregatzustandes, ohne spurweise Zersetzung und Bildung eines permanenten Gases, die Erscheinung des Kochens zeigen könne, betrachtet Grove als eine offene Frage, welche Er jedoch geneigt ist verneinend zu beantworten; die physikalische Trennung der Molecüle ist nach Seiner Annahme immer von einer chemischen Zerlegung begleitet. Grove hebt noch hervor, daß, Seine Ansicht als richtig vorausgesetzt, das Sieden reiner unzerlegter Stoffe (Elemente) wichtige Resultate liefern müsse, wenn es gelinge, den Versuch bei völligem Ausschluss der Luft auszuführen. Bezüglich der Erörterung, welche Schwierigkeit die Erfüllung dieser Bedingung bietet, verweisen wir auf die Abhandlung.

**Ueberhitzen  
von Flüssig-  
keiten.**

Auf eine Mittheilung J. F. Artur's (1), worin die von Du four (2) beobachtete Erscheinung des Ueberhitzens von Flüssigkeiten, welche in anderen mit ihnen nicht

(1) Compt. rend. LVII, 92; Instit. 1863, 218. — (2) Jahresber. f. 1861, 37.

mischbaren Flüssigkeiten Tropfenform angenommen haben, auf den Widerstand der zwei concentrischen Hohlkugeln, deren eine der überhitzten, die andere der äusseren Flüssigkeit angehört, zurückgeführt und (für Wasser) der Rechnung unterworfen werden, sowie auf die dort im Anschluß gegebene Erklärung der Wolken- und Hagelbildung können wir hier nur hinweisen.

J. A. Wanklyn (1) hat bezüglich der Destillation gemengter Flüssigkeiten darauf aufmerksam gemacht, daß das Verhältniß, in welchem die Gemengtheile destilliren, nicht allein von ihrem Gewichtsverhältniß in der Mischung und von der Tension ihres Dampfes bei dem Siedepunkte derselben, sondern auch von der Adhäsion der Flüssigkeiten zu einander und der Dampfdichte der einzelnen Bestandtheile abhängig sein muß. Vorläufig nur den letzteren Einfluß betrachtend, findet Wanklyn, daß bei einer Mischung gleicher Gewichte zweier Substanzen von verschiedenem Siedepunkt die Menge, welche von jedem Bestandtheil destillirt, gegeben ist durch dessen Dampftension bei dem Siedepunkt der Mischung multiplicirt mit der Dampfdichte. Der weniger flüchtige Bestandtheil kann demnach unter Umständen schneller in das Destillat übergehen als der flüchtigere. — Eine Mischung von 18 Th. Methylalkohol (Siedep.  $66^{\circ}$ ; Dampfd. 1,107) mit 17 Th. Jodäthyl (Siedep.  $72^{\circ}$ ; Dampfd. 5,397) ergab im ersten Drittheil des Destillates 6 Th. Methylalkohol und 8,7 Th. Jodäthyl. — Sind die Dampftensionen und -dichten umgekehrt proportional, so destillirt die Mischung unverändert über. Da bei homologen Verbindungen im Allgemeinen einer höheren Formel ein höherer Siedepunkt und zugleich eine grössere Dampfdichte entspricht, so erklärt sich einerseits die Schwierigkeit, solche Verbindungen durch frac-

Destillate  
von  
Gemischen.

(1) Lond. R. Soc. Proc. XII, 534; Ann. Ch. Pharm. CXXVIII, 828; im Ausz. Pharm. J. Trans. [2] V, 134; Zeitschr. Chem. Pharm. 1863, 698; Phil. Mag. XXVII, 382.

Destillation  
von  
Gemischen.

tionirte Destillation zu trennen, und andererseits die Leichtigkeit, mit welcher schwerflüchtige Substanzen im Wasserdampf destilliren.

Zu einem völlig gleichlautenden Ergebniss ist auch H. Berthelot (1) gelangt. Gemische von Schwefelkohlenstoff und absolutem Alkohol ergaben Ihm bei der Destillation folgende Resultate:

		Ge- wicht	Spec. Gew.	Procent- gehalt an Schwefel- kohlen- stoff
I. 92 Th. Schwefelkohlenstoff 8 Th. Alkohol	Anfängliche Mischung	100	1,200 bei 20°	92
	Erstes Destillat	8	1,194	91
	Hauptproduct	—	1,195	91
	Rückstand	4,5	1,257	99
II. 88,6 Th. Schwefelkohlenstoff 11,4 Th. Alkohol	Anfängliche Mischung	100	1,172 bei 23°	88,6
	Erstes Destillat	3,8	1,184	90,0
	Hauptproduct	—	1,189	90,5
	Rückstand	3,8	0,958	45,0
III. 90,9 Th. Schwefelkohlenstoff 9,1 Th. Alkohol	Anfängliche Mischung	100	1,189 bei 23°	90,9
	Erstes Destillat	6,3	1,189	90,9
	Hauptproduct	—	1,189	90,9
	Rückstand	5,4	1,177	89,4

Für die Temperatur von 40° verhalten sich die aus der Dampftension und Dampfdichte berechneten destillirenden Antheile von Schwefelkohlenstoff und Alkohol wie 7,7 : 1, wonach ein Gemenge von 88,5 Theilen Schwefelkohlenstoff und 11,5 Theilen Alkohol sich bei der Destillation wie eine homogene Flüssigkeit verhalten müßte. In Folge der gegenseitigen Einwirkung der beiden Substanzen, die sich in der Verminderung der Gesammtension ausspricht, ergab der Versuch III das wenig abweichende Verhältniß 90,9 : 9,1. Enthält die ursprüngliche Mischung einen kleineren Antheil des schwerer flüch-

(1) Compt. rend. LVII, 430; J. pharm. [3] XLIV, 289; Ann. ch. phys. [4] 1, 384; Ann. Ch. Pharm. CXXVIII, 321; Zeitschr. Chem. Pharm. 1863, 698; Chem. Centr. 1864, 241; im Ausz. Bull. soc. chim. V, 464.

tigen Bestandtheils, so bleibt der leichter flüchtige fast rein zurück (I); das umgekehrte Verhältniß fand in (II) statt; in beiden Fällen hat aber die Hauptmasse des Destillates die Zusammensetzung der unzerlegbaren Mischung. — Ein ähnliches Resultat ergab sich bei der Destillation von 29 Th. absoluten Alkohols und 8 Th. Wasser, wobei eine merkliche Scheidung der Bestandtheile nicht eintrat. — Berthelot zieht hieraus die allgemeine Folgerung, daß ein Gemenge von zwei neutralen Flüssigkeiten, deren Siedepunkte etwa 20 bis 30 Grade auseinanderliegen und von welchen die schwerer flüchtige 8 bis 10 pC. der Mischung beträgt, durch fractionirte Destillation unter gewöhnlichem Luftdruck nicht zerlegt werden kann. Vgl. den Bericht über organische Chemie bei Caproylalkohol.

Destillation  
von  
Gemischen.

Nach E. J. Maumené (1) soll die Anwesenheit geringer Mengen fremder Substanzen auf den Vorgang bei der Destillation einer Mischung zweier Flüssigkeiten einen so großen Einfluß üben, daß die von Berthelot (und Wanklyn) beobachtete Gesetzmäßigkeit gar keine praktische Bedeutung habe. Maumené sucht dies an einem nicht glücklich gewählten Beispiel (einer käuflichen Mischung von Alkohol und Terpentinöl, deren Alkoholgehalt Er als absolut in Rechnung bringt; die Abweichung des gefundenen vom berechneten Resultat schreibt Er einem Colophoniumgehalt des Terpentinöls zu) zu beweisen. — Berthelot (2) hat hierauf erwiedert, daß sich aus Versuchen mit Gemengen, deren Zusammensetzung nicht oder nur ungenügend bekannt ist, keinerlei Folgerungen ableiten lassen. Weitere Entgegnungen (3) von Maumené enthalten Nichts was für den Gegenstand von Belang wäre.

(1) Compt. rend. LVII, 955; Chem. Centr. 1864, 244. — (2) Compt. rend. LVII, 985; Chem. Centr. 1864, 245. — (3) Compt. rend. LVII, 1033.

Alluard (1) hat die Siedepunkte einiger Gemenge von zwei Flüssigkeiten, die sich gegenseitig in jedem Verhältniß lösen, bestimmt. Das Erhitzen geschah mittelst einer constanten Gasflamme; der verflüchtigte Antheil wurde durch einen Condensationsapparat wieder vollständig in das kupferne Destillirgefäß zurückgeführt. Der constante Siedepunkt  $t^0$  betrug bei 760 MM. Druck für die nachstehenden Mischungen von

Aether . . . . .	rein	1	1	1	1	1	0
Schwefelkohlenstoff .	0	2	3,8	5,4	10	20	rein
t°	35°,5	38	39,8	41,7	43	45,5	47,7

Schwefelkohlenstoff .	1	1	1	1	1	1	1	1	0	
Alkohol . . . . .	2	4	5	6	8	12	20	30	60	rein
t°	48,1	51,0	57,2	61,0	64,0	67,5	71,5	74,1	77,0	78,5

Alkohol . . . . .	1	1	1	1	1	1	1	
Wasser . . . . .	1,5	3	5	8	10	20	30	60
t°	82,85	84,05	86,20	87,25	89,90	93,20	94,45	97,20

Solche Gemenge mit passender Abänderung der angegebenen Verhältnisse bieten demnach ein Mittel, alle zwischen  $35^{\circ},5$  und  $100^{\circ}$  intermediären Temperaturen für beliebige Dauer unveränderlich zu erhalten. — Alluard giebt noch an, daß eine Mischung von 10 Gewichtsth. Aether und 1 Gewichtsth. Schwefelkohlenstoff genau den Siedepunkt des reinen Aethers zeigt und daß auch bei Mischungen von Alkohol mit Schwefelkohlenstoff oder Wasser ähnliche Erscheinungen beobachtet werden, wonach Er gleichfalls die Bestimmung des Siedepunktes nicht für ein geeignetes Mittel hält, die Reinheit einer Substanz zu constatiren.

Th. Tate (2) hat Seine Untersuchungen (3) über Verdampfung und über Absorption von Dämpfen zum Abschluß gebracht. Er findet, daß die durch Verdunstung

(1) Compt. rend. LVIII, 82; Ann. ch. phys. [4] I, 243; Zeitschr. Chem. Pharm. 1864, 111; Chem. Centr. 1864, 312. — (2) Phil. Mag. [4] XXV, 331. — (3) Vgl. Jahresber. f. 1862, 45.

bei constantem Druck bewirkte Abkühlung proportional ist dem Producte aus der Tension des Dampfes in die latente Wärme desselben, beide für die gegebene Temperatur; ferner daß die bei der Absorption von Dämpfen durch trockene Substanzen entbundene Wärme der Spannung der Dämpfe proportional ist und ebenso die Menge von Wasserdampf, welche in einer gegebenen Zeit von concentrirter Schwefelsäure (oder trockenen wollenen Stoffen) aufgenommen wird. Bei dem Verdunsten in trockener Luft bei constanter Temperatur ist die Menge des diffundirten Dampfes in den verschiedenen Luftschichten der Dampfspannung direct und der Entfernung von der dampfbildenden Oberfläche umgekehrt proportional; für ein gegebenes Volum von trockener Luft ist die Zeit, in welcher sich dieselbe mit Dampf sättigt, nahezu unabhängig von der Temperatur, wenn die Flüssigkeit im Ueberschuß vorhanden ist; für verschiedene Luftvolumen verhalten sich die Zeiten annähernd wie die Volume.

Th. Tate (1) fand ferner für den Dampf der zweifach-gewässerten Schwefelsäure ( $\text{SO}_3, 2\text{HO}$ ) die Spannkraft Spannkraft von Dämpfen im leeren Raum.

bei 143°,3 C. =	54 <sup>mm</sup> ,6	Quecksilberhöhe
160°,0	127	,0
176°,6	254	,0
187°,7	406	,4
198°,9	585	,2
204°,5	711	,1

Er sieht in diesem Resultat, insofern der Wasserdampf bei Temperaturen, die um 105° niedriger liegen als die angegebenen, annähernd dieselben Spannkräfte zeigt, eine Bestätigung des Dalton'schen Gesetzes, wonach bei gleichen Abständen vom Siedepunkt die Elasticität verschiedener Dämpfe dieselbe sein soll. — Tate führte diese Bestimmungen in einem Apparate aus, den Er für Flüssigkeiten empfiehlt, welche auf Quecksilber einwirken

(1) Phil. Mag. [4] XXVI, 502; N. Arch. ph. nat. XIX, 140.



Spannkraft  
von Dämpfen  
im leeren  
Raum.

und der im Wesentlichen aus einer an einem Ende zugeschmolzenen Glasröhre von der Form eines Heberbarometers besteht, deren umgebogener kurzer Schenkel mit einer Luftpumpe und dem Manometer verbunden ist. Der längere Schenkel wird mit der Flüssigkeit gefüllt und mit dem oberen Theil in ein Oelbad eingefügt.

Die Spannkraft der Dämpfe von Alkohol, Aether, Schwefelkohlenstoff, Chloroform, Benzol, Chlorkohlenstoff ( $\text{C}_2\text{Cl}_4$ ), Chloräthyl, Bromäthyl, Jodäthyl, Holzgeist, Aceton, oxalsaurem Methyl, Terpentinöl und Citronenöl, dann von Quecksilber und ferner von schwefliger Säure, Ammoniak und Schwefelwasserstoff sind in früheren Jahresberichten (1) von  $10^0$  zu  $10^0$  nach einem von Regnault veröffentlichten Auszug eines Theils seiner Arbeiten, welche den zweiten Band seiner berühmten „*Relation des expériences pour déterminer les lois et les données physiques nécessaires au calcul des machines à feu*“ bilden, mitgetheilt worden. Da nun das ausführliche Werk vorliegt, so sollen zunächst die früher nicht veröffentlichten Angaben über die Spannkraft der Dämpfe von Elaylbromür, Chlorsilicium, Phosphorchlorür, Borchlorid, Cyanchlorid, dann von Schwefel und ferner von Methyläther  $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$ , Chlormethyl  $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$ , Kohlensäure und Stickoxydul angegeben werden. Die Temperaturen sind am Quecksilberthermometer gemessen, außer bei den Versuchen mit Schwefel, wo sich die Angaben auf das Luftthermometer beziehen. Regnault giebt auch noch Tabellen in Bezug auf das Luftthermometer, die aber hier wegbleiben sollen. — Die Spannkraft ist durch MM. Quecksilberdruck gemessen.

(1) Jahresber. f. 1854, 58; f. 1860, 38.

	Eisbromür $C_2H_5Br$	Chlorsilicium $SiCl_4$	Phosphorchlorür $PCl_5$	Borchlorid $BoCl_3$	Chlorcyan $C_2NCl$	Spannkraft von Dämpfen im leeren Raum.
	mm	mm	mm	mm	mm	
— 30°	—	—	—	98,25	68,30	
— 20	1,81	26,49	—	159,46	148,21	
— 10	2,60	46,46	—	250,54	270,51	
0	4,06	78,02	37,98	381,32	444,11	
+ 10	6,56	125,90	62,88	562,94	681,92	
20	10,67	195,86	100,55	807,50	1001,87	
30	17,24	294,49	155,65	1127,50	1427,43	
40	27,44	429,08	233,78	1585,25	1987,96	
50	42,86	607,46	341,89	2042,25	2719,29	
60	65,57	837,23	485,63	2658,52	3664,24	
70	98,16		674,23	3392,12	4873,19	
80	143,86			4248,28		
90	206,49					
100	290,56					
110	400,83					
120	543,65					
130	724,74					
140	950,55					
150	1227,73					
160	1562,92					
170	1962,63					
180	2432,98					
190	2979,60					
200	3607,39					
210	4320,45					
220	5121,88					
230	6013,75					
240	6997,06					

## Schwefel.

Die Temperaturen nach dem  
Luftthermometer.

	mm
390°	272,31
400	328,98
410	395,20
420	472,11
430	560,98
440	663,11
450	779,89
460	912,74
470	1063,17
480	1232,70

## Schwefel.

Die Temperaturen nach dem  
Luftthermometer.

	mm
490°	1422,88
500	1635,32
510	1871,57
520	2133,30
530	2421,97
540	2739,21
550	3086,51
560	3465,33
570	3877,08

Spannkraft von Dämpfen im leeren Raum.		Methyläther $C_2H_5O$	Chlormethyl $C_2H_5Cl$			Kohlensäure	Stickoxydul
— 30°		576,54	578,99		— 25°	13007,02	15694,88
— 20		882,00	883,25		— 20	15142,44	17586,58
— 10		1306,63	1309,61		— 15	17582,48	19684,33
0		1879,02	1891,00		— 10	20340,20	22008,05
+ 10		2628,97	2668,81		— 5	23441,84	24579,20
20		3586,01	3666,95		0	26906,60	27420,97
30		4777,99	4940,46		+ 5	30758,80	30558,64
					10	34998,65	34019,09
					15	39646,86	37881,66
					20	44716,58	42027,88
					25	50207,82	46641,40
					30	56119,05	51708,55
					35	62447,80	57268,08
					40	69184,45	63859,78
					45	76314,60	

Die Spannkraft des Ammoniaks und des Schwefelwasserstoffs wurden auſser dem, was darüber schon im Jahresber. für 1860, 41 steht, mit einem anderen Apparat und in gröſserem Temperaturintervall bestimmt. Diese neueren vollständigeren Angaben werden hier mitgetheilt.

	Ammoniak	Schwefel- wasserstoff		Ammoniak	Schwefel- wasserstoff
— 30°	866,09		+ 40°	11595,30	22582,46
— 20	1392,13	4438,45	50	15158,33	27814,77
— 10	2144,62	6084,57	60	19482,10	33740,16
0	3183,84	8206,29	70	24675,55	40353,25
+ 10	4574,08	10896,32	80	30848,09	
20	6387,78	14151,51	90	38109,22	
30	8700,97	18035,35	100	46608,24	

Regnault findet, daſs für alle Substanzen die Spannkraft der Dämpfe am besten nach folgender Formel berechnet werden kann :

$$\log F = a + b\alpha^t + c\beta^t$$

Darin ist  $F$  die in Millimetern Quecksilberhöhe ausgedrückte Spannkraft,  $t$  gleich der in Centigraden ausgedrückten Temperatur  $T$  des Dampfes  $\pm$  einer gewissen Zahl. Die erste nachfolgende Tabelle giebt für die einzelnen Substanzen die Werthe der Constanten an.  $\alpha$  und  $\beta$  sind immer positiv; es sind nur ihre Logarithmen angegeben (1).

(1) Es wird die bekannte Schreibweise

$$\log \beta = 1,9940498 = 0,9940498 - 1 \quad \text{angewendet.}$$

Da eine der Exponentialgrößen meist sehr klein, so sind neue Formeln mit nur einer Exponentialgröße, also nur 3 Constanten, nämlich  $\log F = a + b\alpha^t$  aufgestellt. Die zweite der nachfolgenden Tabellen giebt die Constanten dieser Formel für die verschiedenen Substanzen. Die Formeln gelten für die Angaben des Luftthermometers.

Tabelle für die Formel  $\log F = a + b\alpha^t + c\beta^t$ .

	a	b	c	$\log \alpha$	$\log \beta$	t
Wasser . . .	6,2640848	-4,9258268	-1,3796663	1,9988488	1,9940493	T+ 20°
Alkohol . . .	5,4562028	-4,9309960	+0,0485897	1,9970857	1,9409485	T+ 20
Aether . . .	5,0286298	+0,0002284	-3,1906890	0,0145775	1,9968777	T+ 20
Schwefelkohlenstoff . . .	5,4011662	-3,4405663	-0,9857886	1,9977628	1,9911997	T+ 20
Chloroform . .	5,2258893	-2,9581281	-0,0668673	1,9974144	1,9868176	T- 20
Benzol . . .	5,1809348	-4,1408748	-0,3880000	1,9974554	1,9802079	T+ 24
Chlorkohlenstoff	12,0862331	-9,1875180	-1,9674890	1,9997120	1,9949780	T+ 20
Chloräthyl . .	5,3517889	-3,2622870	-0,0969484	1,9972423	1,9797147	T+ 32
Bromäthyl . .	5,2894368	-3,4977248	-0,1214656	1,9973769	1,9828164	T+ 24
Holzgeist . .	5,3051569	-4,5376050	-0,3666842	1,9977329	1,9891983	T+ 14
Ethylbromür .	5,0188186	-5,2589812	+0,4162589	1,9975516	1,9712880	T+ 28
Aceton . . .	5,6092711	-3,1640222	-0,1479018	1,9869193	1,6827856	T- 22
Chlorsilicium .	4,5959425	-3,3287708	0	1,9965260		T+ 26
Phosphorchlorür	4,7479108	-3,1638558	0	1,9968895		T
Borechlorid . .	4,8189298	-3,7620245	+0,0120096	1,9965575	1,9770709	T+ 27
Cyanchlorid . .	6,7987932	-4,5779773	-0,3863952	1,9988200	1,9762571	T+ 30
Oxala. Methyl .	5,0791019	-3,9978350	0	1,9974608		T-110
Terpentinöl . .	4,2647889	-4,6774900	+0,7286714	1,9966890	1,9868828	T
Quecksilber . .	5,6640459	-7,7449870	-0,3819711	1,9987562	1,9880988	T
Schwefel . . .	5,1545081	-2,7445700	0	1,9986684		T
Schweflige Säure	5,8663790	-3,0146890	-0,1465400	1,9972989	1,9972900	T+ 28
Methyläther . .	5,2032548	-2,2577857	0	1,9965861		T+ 20
Chlormethyl . .	5,4884600	-2,7257704	0	1,9969750		T+ 30
Ammoniak . .	11,5043330	-7,4503520	-0,9499674	1,9996014	1,9989729	T+ 22
Schwefelwasserstoff . . .	5,5881602	-2,0718690	+0,0145224	1,9966926	1,9579740	T+ 28
Kohlensäure . .	5,6771989	-2,2651888	+0,6888035	1,9947089	1,9910406	T+ 26
Stickoxydul . .	9,2420206	-5,0562070	0	1,9991451		T+ 26

Spannkraft  
von Dämpfen  
im leeren  
Raum.

Tabelle für die Formel  $\log F = a + b\alpha^t$ .

	a	b	log $\alpha$	t
Wasser . . . .	5,4233177	—5,4642763	1,9972311	T + 20°
Alkohol . . . .	5,5431975	—5,0194510	1,9972021	T + 20
Aether . . . .	5,1783777	—3,3401585	1,9970503	T + 20
Schwefelkohlenstoff	5,0330157	—3,3581546	1,9970960	T + 20
Chloroform . . .	5,0858959	—2,8805020	1,9971359	T — 20
Benzol . . . .	4,6766684	—4,0746084	1,9965676	T + 24
Chlorkohlenstoff .	4,9193542	—3,9281281	1,9970602	T + 20
Chloräthyl . . .	5,0708377	—3,0782842	1,9967117	T + 32
Bromäthyl . . .	5,0624175	—3,3921716	1,9969523	T + 24
Jodäthyl . . . .	4,5800247	—2,7820651	1,9966846	T — 8
Holzgeist . . . .	5,3214897	—4,3206220	1,9969288	T + 14
Ethylbromür . . .	5,5784750	—5,4023837	1,9981344	T + 28
Aceton . . . .	5,1516986	—2,8563465	1,9971210	T — 22
Chlorsilicium . . .	4,5959425	—3,3287708	1,9965260	T + 26
Phosphorchlortür .	4,7479108	—3,1683558	1,9968895	T
Borchlorid . . . .	4,8499449	—2,7930400	1,9966440	T + 27
Cyanchlorid . . .	4,6723407	—2,8379200	1,9954023	T + 30
Oxals. Methyl . .	5,0794019	—2,9973350	1,9974606	T — 110
Terpentinöl . . .	6,1736369	—5,8576666	1,9984296	T
Quecksilber . . .	6,0617954	—7,7607654	1,9989249	T
Schwefel . . . .	5,1545031	—2,7445700	1,9986684	T
Schwefflige Säure .	5,2802250	—2,7750750	1,9965172	T + 28
Methyläther . . .	5,2032543	—2,2577857	1,9965861	T + 20
Chlormethyl . . .	5,4884600	—2,7257704	1,9969750	T + 30
Ammoniak . . . .	5,7164879	—2,6124790	1,9967812	T + 22
Schwefelwasserstoff	5,6672296	—2,1364154	1,9968989	T + 28
Kohlensäure . . .	6,1737956	—2,0729820	1,9971003	T + 26
Stickoxydul . . .	9,2420206	—5,0562070	1,9991451	T + 26

Da die Basen der Exponentialgrößen,  $\alpha$  und  $\beta$ , ächte Brüche sind, so kann der allein von der Temperatur abhängige Theil  $b\alpha^t + c\beta^t$  nicht bis ins Unendliche wachsen; es geht also aus diesen Formeln hervor, daß die Spannkraft irgend eines Dampfes nicht ins Unendliche mit der

Temperatur zunimmt, sondern gegen eine gewisse Grenze <sup>Spannkraft von Dämpfen im leeren Raum.</sup> convergirt. Eine einzige Substanz, der Aether, scheint eine Ausnahme zu machen, da für ihn  $\log \alpha = 0,0145775$  gefunden, also  $\alpha$  größer als 1 ist. Der Coëfficient  $b = 0,000284$  ist sehr klein. Regnault hebt hervor, wie schwer es sei, reinen Aether zu erhalten, und macht namentlich auch noch bekannt, daß Aether, welcher vor allen fremden Einflüssen durch Einschmelzen in Glasröhren, die er fast vollständig erfüllt, geschützt ist, mit der Zeit eine Aenderung erfährt, wahrscheinlich eine isomere (1). Die chemische Analyse läßt sie nicht erkennen, allein die Spannkraft der Dämpfe des länger aufbewahrten Aethers ist merklich geringer geworden. Deshalb betrachtet Regnault die Anomalie, welche der Aether in den Spannungsformeln zeigt, als keinen ernstlichen Einwand gegen das eben ausgesprochene allgemeine Gesetz bildend. Außerdem kann man die Constanten der Formel so abändern, daß  $a = 5,5111670$ ,  $b = -3,0926501$ ,  $c = -0,5802977$ ,  $\log \alpha = 1,9978164$  und  $\log \beta = 1,9943828$   $t = T + 20^\circ$ ; die berechneten Spannkräfte stimmen dann immerhin noch sehr gut mit den beobachteten und zeigen keine größeren Abweichungen von diesen als die Beobachtungen, welche mit Aether verschiedener Bereitung angestellt sind, unter einander verrathen. Jetzt aber ist auch beim Aether  $\alpha$  ein ächter Bruch.

Regnault giebt noch folgende Zusammenstellung der *Siedepunkte* von Flüssigkeiten bei 760 MM. Druck. Diese Angaben sind zum Theil schon früher publicirt (2).

(1) Jahresber. f. 1854, 59. Bei anderen Versuchen blieb der weniger flüchtige Theil nach Abdestillation des Aethers zurück. — (2) Jahresber. f. 1849, 37 u. a. O.

Stickoxydul . . — 87°,90	Borchlorid . . + 18°,23	Alkohol . . . + 78°,28
Kohlensäure . . 78,2	Aether . . . 34,97	Benzol . . . 80,36
Schwefelwasserstoff 61,8	Bromäthyl . . 38,37	Wasser . . . 100,00
Ammoniak . . 38,5	Schwefelkohlenstoff 46,20	Elaylbromür . . 131,60
Chlor . . . 33,6	Aceton . . . 56,80	Terpentinöl . . 159,15
Chlormethyl . . 23,73	Chlorsilicium . 56,81	Oxals. Methyl . 164,20
Methyläther . . 23,65	Chloroform . . 60,16	Citronöl . . . 174,80
Schweflige Säure 10,08	Holzgeist . . . 66,78	Quecksilber . . 357,25
Chloräthyl . . + 12,50	Phosphorchlorür 73,80	Schwefel . . . 490,00
Cyanchlorid . . 12,66	Chlorkohlenstoff 76,50	

Spannkraft  
der Dämpfe  
im gaserfüll-  
ten Raum.

Die Spannkraft der Dämpfe im gaserfüllten Raume findet Regnault (1) durch directe Versuche stets etwas geringer, als sie bei gleicher Temperatur im leeren Raume sich ergibt. Für Wasser hat Er dies schon früher nachgewiesen (2), für Aetherdämpfe sind die Unterschiede sehr merklich, z. B.

Temperatur	Unterschied der Spannkraft im leeren und luftgefüllten Raum
33°,62	20,9
30,97	13,4
26,52	6,5
22,83	4,4
20,05	4,2
14,26	3,3

Der Unterschied zwischen der Spannkraft des Aetherdampfes in Luft und leerem Raume ist absolut genommen gröfser als für Wasserdämpfe, er nimmt mit der Spannkraft selbst zu. Die Versuche mit Schwefelkohlenstoff und Benzol führen zum selben Resultat. Die Unterschiede der Spannkraft im leeren und im gaserfüllten Raume sind bei weniger flüchtigen Flüssigkeiten kleiner als bei solchen, die niederen Siedepunkt haben. Als Resultat seiner verschiedenen Beobachtungen giebt Regnault an: das Dalton'sche Gesetz über die Gemenge von Gasen und Dämpfen könne als ein theoretisches ange-

(1) Relation etc. (vgl. S. 18), 679 ff.; vgl. Jahresber. f. 1850, 60, wo nach einem Auszuge berichtet wurde. — (2) Ann. ch. phys. [3] XV, 134.

sehen werden, welches sich wahrscheinlich streng bewahrheiten würde, wenn man die Gase in Gefäße einschließen könnte, deren Wände von der flüchtigen Flüssigkeit selbst in hinlänglicher Dicke gebildet wären. Die hygroskopische Anziehung anderer Gegenstände macht, daß dieses Gesetz nur sehr unvollkommen in den beobachtbaren Erscheinungen statthat.

Die von Regnault (1) angestellten Versuche über die Spannkraft des Dampfes aus gemengten Flüssigkeiten wurden nach der statischen Methode gemacht, d. h. es wurde direct der Druck gemessen, dem bei bestimmter Temperatur die Elasticität des in den leeren Raum ausgebreiteten Dampfes das Gleichgewicht hält, und auch nach der dynamischen Methode, d. h. es wurde die Temperatur des Dampfes des Flüssigkeitsgemenges beobachtet, wenn dieses unter dem Drucke einer künstlichen Atmosphäre siedete.

Spannkraft  
der Dämpfe  
aus gemeng-  
ten Flüssig-  
keiten.

Die nach der statischen Methode ausgeführten Versuche führten zu denselben Schlüssen, zu welchen auch Magnus (2) gelangt ist. Als Gemenge zweier Flüssigkeiten, welche keine merkliche auflösende Wirkung auf einander üben, wurden untersucht: Wasser mit Schwefelkohlenstoff, Wasser mit Chlorkohlenstoff  $C_2Cl_4$ , Wasser mit Benzol; die beobachteten Dampfspannungen dieser Gemenge sind (im gasleeren Raum) nahezu gleich der Summe der Spannungen, welche die Dämpfe der getrennten Flüssigkeiten bei derselben Temperatur zeigen. Also in diesem einen Fall ist Dalton's Gesetz richtig. Als Gemenge zweier Flüssigkeiten, die sich nach mehr oder weniger beträchtlichen Proportionen, aber nicht in unbegrenzten Mengen in einander lösen, wurde ein Gemisch aus gleichen Volumtheilen Aether und Wasser untersucht. Das Ge-

(1) Relation etc. (vgl. S. 18), 715; vgl. Jahresber. f. 1850, 59, wo auch Zahlenangaben sich finden. — (2) Pogg. Ann. XXXVIII, 481.



Spannkraft  
der Dämpfe  
aus gemeng-  
ten Flüssig-  
keiten.

misch giebt einen Dampf, dessen Spannung nicht gleich der Summe der Dampfspannungen des Aethers und des Wassers ist, sondern nur ungefähr jener des Aethers selbst gleich ist. Als dritte Klasse von Gemengen zweier Flüssigkeiten wurden die Mischungen von Substanzen genommen, die sich gegenseitig in jedem Verhältniss lösen. Es wurden untersucht drei Gemische von Schwefelkohlenstoff und Aether in verschiedenen Verhältnissen, zwei verschiedene Mischungen von Chlorkohlenstoff ( $\text{C}_2\text{Cl}_4$ ) mit Schwefelkohlenstoff und ein Gemisch von Benzol mit Alkohol. Es ergiebt sich, dass der gemischte Dampf, den sie in einem gasleeren Raume entwickeln, im allgemeinen eine geringere Spannkraft hat, als sie der flüchtigsten der zwei Flüssigkeiten allein bei derselben Temperatur zukäme. Aber für eine grosse Zahl dieser Gemische zweier flüchtigen Flüssigkeiten ist es möglich, Mischungsverhältnisse zu wählen, so, dass der entwickelte Dampf eine Spannkraft besitzt, die grösser als die Spannkraft der flüchtigeren Flüssigkeit allein, immer aber kleiner als die Summe der Spannkräfte der Dämpfe der zwei Flüssigkeiten ist.

Nach der dynamischen Methode wurden Versuche mit Gemengen von Wasser mit Terpentinöl, von Wasser mit Schwefelkohlenstoff, von Wasser mit Benzol angestellt. Die Erscheinung ist sehr complicirt, denn der Vorgang ändert sich mit der Lebhaftigkeit des Siedens. Bei schwachem Kochen findet man häufig die Temperatur des Dampfes gleich jener, für welche die Summe der Spannkräfte der zwei Dämpfe dem herrschenden Druck Gleichgewicht hält; bei stärkerem Feuer wird das Kochen sehr unruhig, die Temperatur steigt und erreicht endlich jene Höhe, bei welcher die flüchtigere Flüssigkeit unter demselben Druck sieden würde, wenn sie allein wäre. Bildet die flüchtigere Flüssigkeit die untere Schichte, so entstehen wahrscheinlich in der oberen Flüssigkeitsschichte Kanäle, durch welche der Dampf der flüchtigeren Flüssigkeit hindurchgehen kann, ohne merklich viel Dampf.

der weniger flüchtigen Substanz mitzunehmen. Die Unregelmäßigkeiten im Kochen sind namentlich bei geringem Druck sehr hervortretend. Die Temperatur, welche das Thermometer anzeigt, hängt ab von der Art, wie das Feuer angebracht ist. Das Sieden eines Gemisches zweier Flüssigkeiten, die sich vollkommen in einander lösen (Schwefelkohlenstoff mit Aether, Benzol mit Schwefelkohlenstoff, Alkohol mit Benzol), ist viel regelmäßiger als man es für übereinandergeschichtete Flüssigkeiten beobachtet. Das in den Dampf tauchende Thermometer nimmt oft eine so constante Temperatur an, wie im Dampf einer einzigen Flüssigkeit. Diese Temperatur scheint aber nicht in einfachen Beziehungen zu den Siedetemperaturen der zwei einzelnen Flüssigkeiten bei gleichem Druck zu stehen. Das Verhältniß des Drucks, unter welchem das Kochen stattfindet, zu der Summe der Spannkraft, welche die Dämpfe der zwei Flüssigkeiten einzeln bei der beobachteten Temperatur des Dampfes besitzen würden, nimmt mit wachsendem Druck für dasselbe Flüssigkeitsgemisch merklich zu.

Spannkraft  
der Dämpfe  
aus gemeng-  
ten Flüssig-  
keiten.

Regnault (1) hat untersucht, ob der feste oder flüssige Aggregatzustand eines Körpers von Einfluß sei auf die Spannkraft des Dampfes, welchen er bei gegebener Temperatur in gasleerem Raume entwickelt. Er findet, wie Erschon früher für Wasser bemerkt hatte, daß die Molecularkräfte, welche das Erstarren eines Körpers bedingen, keinen durch die Versuche zu erkennenden Einfluß auf die Spannkraft seines Dampfes im leeren Raume ausüben. Die Versuche wurden mit Benzol, Elaylbromür  $C_4H_4Br_2$ , Eisessigsäure, Cyanchlorid und Chlorkohlenstoff  $C_2Cl_4$  angestellt. Bei dieser Gelegenheit hat Regnault auch den Erstarrungs- oder Schmelzpunkt dieser Substanzen genau untersucht und gefunden :

Einfluß des  
Aggregat-  
zustandes  
eines Körpers  
auf die  
Spannkraft  
seines  
Dampfes.

Schmelz-  
punkte.

(1) Relation etc. (vgl. S. 18), 751.

Schmelz- oder Erstarrungspunkt des Benzols	bei + 4°,45
" " " " Elaylbromürs	+ 9°,58
" " " " Cyanchlorids	— 7°,4 (1)
" " " " Chlorkohlenstoffs $C_2Cl_4$	— 24°,78

Die Eisessigsäure bleibt fest bis + 16°, aber einmal flüssig geworden ist es sehr schwierig das Erstarren wieder hervorzurufen; man kann ohne Erfolg bis — 8°, ja — 10° abkühlen, trotz lebhafter Erschütterungen. Nur die Berührung mit einer Glasspitze oder noch besser einem Krystall der Substanz bringt sofortiges Erstarren in diesem Zustand der Ueberschmelzung zu Wege.

Spannkraft  
von Luft.

B. Stewart (2) hat nach einer vorliegenden kurzen Anzeige für die Spannungszunahme der atmosphärischen Luft, wenn sie bei constantem Volum erhitzt wird, den Coëfficienten 0,003672 (für 1° C.) gefunden.

Latente  
Wärme der  
Dämpfe.

Regnault hat Seine älteren Versuche über die latente Wärme des Wasserdampfes bei verschiedenem Druck (3) ausgedehnt auf die Dämpfe einer grossen Zahl anderer Substanzen, und Er veröffentlicht einstweilen (4) die Untersuchungen über die latente Wärme der Dämpfe von Flüssigkeiten mittlerer Flüchtigkeit (Siedepunkt von + 10° bis 160° bei gewöhnlichem atmosphärischem Druck). Die Methoden und Apparate zu diesen neueren Arbeiten sind im Wesentlichen die schon in der ersten Untersuchung benutzten; nur mußten die Apparate so geändert werden, daß nicht mehr außerordentlich große Quantitäten der zu untersuchenden Substanz nöthig waren.

Regnault findet z. B., daß die Gewichtseinheit von Schwefelkohlenstoffdampf, der bei einem Druck von 5590,33 MM. gesättigt war, wenn dieser Dampf sich in Flüssigkeit verwandelt und deren Temperatur dann auf 26°,28 sinkt, 95,500 Wärmeeinheiten entwickelt. Wäre

(1) — 7°,4 ist auf S. 759, — 7°,04 auf S. 483 der citirten Rel. angegeben. — (2) Lond. R. Soc. Proc. XII, 674. — (3) Jahresber. f. 1847-48, 87. — (4) Relation etc. (vgl. S. 18), 761.

die Temperatur der entstandenen Flüssigkeit nicht nur bis  $26^{\circ},28$  gesunken, sondern bis  $0^{\circ}$ , so wäre eine weitere Anzahl von Wärmeeinheiten abgegeben worden, welche mit Hilfe der Kenntniss der spec. Wärme des flüssigen Schwefelkohlenstoffs sich zu 6,238 berechnet. Also ist  $95,500 + 6,238 = 101,738$  Wärmeeinheiten, das, was Regnault die *totale Wärme* des unter dem Druck von 5590,33 MM. gesättigten Schwefelkohlenstoffdampfes nennt, d. h. die Wärmemenge, welche dieser Dampf (die Gewichtseinheit) hergibt, wenn er in Flüssigkeit von  $0^{\circ}$  sich verwandelt. Die totale Wärme des Dampfes von Schwefelkohlenstoff (und anderer Flüssigkeiten) nimmt rasch mit dem Druck und der Temperatur, bei welchen das Sieden der Flüssigkeit stattfindet, zu und zwar ist diese Zunahme grösser als sie beim Wasser sich ergibt. Construiert man eine Curve, deren Abscissen die Siedetemperaturen (bei verschiedenem Druck) und deren Ordinaten die entsprechenden totalen Wärmemengen des Dampfes sind, so ist diese Curve nur annähernd eine gerade Linie für das Wasser, für den Schwefelkohlenstoff hat sie aber eine sehr ausgesprochene Krümmung sie wird durch eine parabolische Formel

Latente  
Wärme des  
Dampfes.

$$X = A + BT + CT^2$$

dargestellt, X die totale Wärmemenge des bei der Temperatur T gesättigten Dampfes bedeutend. Für den Schwefelkohlenstoff ist  $A = 90,0$ ,  $B = + 0,1460$ ,  $C = - 0,0004123$ .

Die für den Alkohol construierte Curve zeigt Unregelmäßigkeiten; sie hat gegen  $80^{\circ}$  einen Inflexionspunkt und hat auch sonst allerlei Einbiegungen. Vielleicht rührt diese Anomalie von nicht permanenten Molecularänderungen her, die der Alkohol beim Sieden unter hohem Druck erleidet. Ausserdem ist es schwer, reinen Alkohol zu erhalten und der Alkohol zeigte in allen physikalischen Untersuchungen, denen ihn Regnault unterwarf, Anomalieen. Nachstehend die totale Wärme des Dampfes von Schwefel-

Latente  
Wärme der  
Dämpfe.

kohlenstoff und von Alkohol, wie sie den Temperaturen T oder den Spannkraften F entsprechen. Die Tabelle für Schwefelkohlenstoff ist nach der vorhin mitgetheilten parabolischen Formel berechnet, für Alkohol hat man die Ordinaten der graphischen Curve genommen.

Schwefelkohlenstoff				Alkohol			
T	F	X	Unterschiede	T	F	X	Unterschiede
	mm				mm		
1°	127,9	90,00		1°	12,70	236,5	
10	198,5	91,42	1,42	10	24,23	244,4	7,9
20	298,0	92,75	1,33	20	44,46	252,0	7,6
30	434,6	94,01	1,26	30	78,52	258,0	6,0
40	617,5	95,18	1,17	40	133,69	262,0	4,0
50	857,1	96,27	1,09	50	219,90	264,0	2,0
60	1164,5	97,28	1,01	60	350,21	265,0	1,0
70	1552,1	98,20	0,92	70	541,15	265,2	0,2
80	2032,5	99,04	0,84	80	812,91	265,2	0,0
90	2619,1	99,80	0,76	90	1189,80	266,0	0,8
100	3325,1	100,48	0,68	100	1697,55	267,8	1,8
110	4164,1	101,07	0,59	110	2367,64	269,6	2,8
120	5148,8	101,58	0,51	120	3231,73	272,5	2,9
130	6291,6	102,01	0,43	130	4323,00	276,0	3,5
140	7604,0	102,36	0,35	140	5674,59	280,5	4,5
				150	7318,40	285,3	4,8

Für Aether erhält man eine regelmässig verlaufende Curve :  $A = 94,00$ ,  $B = + 0,45000$ ,  $C = - 0,00055556$ ; für Benzol :  $A = 109,0$ ,  $B = 0,24429$ ,  $C = - 0,0001315$ ; für Chloroform (1) ist die Curve eine Gerade  $X = A + B T$ ,  $A = 67,00$ ,  $B = + 0,1375$ ; für Chlorkohlenstoff :  $A = 52,00$ ,  $B = 0,14625$ ,  $C = - 0,000172$ ; für Aceton (nicht ganz rein) :  $A = 140,5$ ,  $B = + 0,36644$ ,  $C = - 0,000516$ . Terpentingöl erfährt durch Sieden bei einem Druck, der  $1\frac{1}{2}$  Atmosphären übertrifft, eine Aenderung; es wird weit weniger flüchtig; es ist daher nicht möglich, eine Formel zu finden, welche die totale Wärme des Terpentingöldampfes bei verschiedenem Druck darstelle.

Bei T = 92°,2 oder F = 108,59 ist X = 109,402  
 „ T = 159,0 „ F = 758,29 „ X = 139,549

(1) Dämpfe von Chloroform und ebenso von Chlorkohlenstoff, von einigen Atmosphären Spannkraft, greifen Messing ernstlich an.

Durch eine besondere Untersuchung hat sich Regnault überzeugt, daß die totale Verdampfungswärme einer Flüssigkeit dieselbe ist, ob die Flüssigkeit nun in einem Gasstrom sich verflüchtigt, oder ob sie nun in einer Atmosphäre verdampft, die aus ihrem eigenen Dampf gebildet ist und einen Druck ausübt, der gleich der Spannkraft kommt, welche der Dampf im Gasstrom wirklich annimmt.

Mit einem kleinen Apparat hat Regnault die totale Verdampfungswärme einiger anderen Flüssigkeiten bestimmt und für Dampf, der bei gewöhnlichem Druck der Atmosphäre gesättigt ist, folgende Werthe erhalten :

Amylalkohol . . . . .	211,78	Brom . . . . .	50,95
Terpentinöl . . . . .	189,15	Zinnchlorid . . . . .	46,84
Citronenöl . . . . .	160,49	Arsenchlorür . . . . .	69,74
Petrolen . . . . .	194,87	Phosphorchlorür . . . . .	67,24
Chloräthyl . . . . .	97,70	Essigäther . . . . .	154,49
Jodäthyl . . . . .	58,95		

Ueber Regnault's Bestimmungen der spec. Wärme elastisch-flüssiger Körper ist zwar schon früher Bericht (1) erstattet; die jetzt vorliegende ganze Arbeit (2) nöthigt aber, noch einmal darauf zurückzukommen; auch die Zahlenwerthe sollen noch einmal hier gegeben werden, da sie bei Regnault's schließlicher Redaction etwas abweichend von jenen ausgefallen sind, die in Seiner vorläufigen Mittheilung enthalten waren. Sein Verfahren ist ganz ähnlich dem bekannten von Delaroche und Bérard, nur sind einige Ursachen von Fehlern oder Unsicherheiten, welche Regnault einleitend in einer Besprechung der Untersuchungen Seiner Vorgänger nachweist, vermieden worden. Mit einer constanten Geschwindigkeit, welche man aber nach Belieben regeln kann, wird ein Gasstrom erst durch ein langes Schlangenrohr geleitet, welches in einem Oelbade liegt, das auf constanter Temperatur erhalten wird.

Spec. Wärme  
elastisch-  
flüssiger  
Körper.

(1) Jahresber. f. 1853, 79. — (2) Relation etc. (vgl. S. 18), 8-205.

Spec. Wärme  
elastisch-  
flüssiger  
Körper.

Hier nimmt das Gas eine genau zu messende Temperatur an und geht dann in ein besonders construirtes Calorimeter, in welchem es, durch die Wände seiner Leitung hindurch, seinen ganzen Temperaturüberschuss abgibt und in jedem Augenblick beim Austritt aus dem Calorimeter genau auf dessen Temperatur herabgesunken ist. Die Vorrichtungen sind so getroffen, daß man genau das Gewicht des Gases kennt, welches durch den Apparat gegangen ist; man kennt die Temperaturerniedrigung, welche es während seines Durchgangs durch das Calorimeter erfahren hat; man kennt endlich den Werth der vom Calorimeter erlittenen Erwärmung. Nach diesen Angaben, verbunden mit einer Reihe gleichzeitiger Beobachtungen, welche gestatten die äußeren Störungen in Rechnung zu ziehen, kann man die Wärmecapacität des Gases berechnen. Es ist nicht versäumt worden die Abweichungen vom Mariotte'schen Gesetz, welche einige elastisch-flüssige Körper zeigen, zu berücksichtigen und die Aenderungen in der Capacität der Gefäße durch wechselnden Druck, dem sie von Innen ausgesetzt sind. Durch besondere Versuche ist nachgewiesen, daß das Gas im Schlangenrohr des Oelbades wirklich die Temperatur annimmt, welche ein in das Oel tauchendes Thermometer anzeigt und daß es das Calorimeter genau mit der Temperatur verläßt, die in diesem Augenblick das Calorimeter selbst hat und welche durch dessen Thermometer angezeigt wird. Schwieriger oder gar nicht läßt sich durch directe Versuche beweisen, daß das Gas in das Calorimeter genau mit der Temperatur des Oelbades eintrete, doch kann indirect erschlossen werden, daß diese Annahme für die Versuche, welche zur Bestimmung der spec. Wärme dienten, zulässig sei. Es ist bei der Construction des Apparats die möglichste Sorgfalt aufgewendet, das Verbindungsstück zwischen Oelbad und Calorimeter so kurz als thunlich zu machen und jede Abkühlung auf diesem kurzen Wege nach Kräften zu verringern. Offenbar bleibt aber immer noch ein kleiner

Wärmeverlust bei diesem Uebergang bestehen; unter sonst gleichen Umständen muß er desto beträchtlicher sein, je langsamer der Gasstrom geht. Regnault hat nun in besonderen Versuchen, unter sonst möglichst gleichen Umständen, das Gas mit sehr verschiedenen Geschwindigkeiten strömen lassen. Bei kleineren Geschwindigkeiten sind die Unterschiede in den gefundenen Werthen für die spec. Wärme der Gase sehr bedeutend; die kleinsten Werthe erhält man bei der langsamsten Bewegung. Von einer gewissen Geschwindigkeit an sind aber die gefundenen Werthe für die spec. Wärme nicht mehr merklich verschieden, wenn man auch die Geschwindigkeit verdoppelt und verdreifacht. Man darf daraus schließen, daß bei jenen Versuchen, bei welchen die Stromgeschwindigkeit innerhalb der experimentell erkannten Grenzen bleibt, der Wärmeverlust des Gases im Verbindungsstück vollkommen vernachlässigbar ist. Regnault hat ein sehr sorgfältiges Studium aller der Umstände gemacht, die einen Einfluß auf die Genauigkeit Seiner Resultate ausüben können; Er hat die Bedingungen Seiner Versuche so sehr variirt, als Er nur konnte ohne notorische Unrichtigkeiten hervorzurufen, um allen störenden Einflüssen genau Rechnung tragen zu können. Es würde zu lang sein in diese Details zu folgen, nur eines sei noch erwähnt. Um das Gas durch den Apparat zu treiben muß an der einen Seite desselben ein Ueberschuß von Druck bestehen und dieser muß desto bedeutender sein, je größere Geschwindigkeit der Gasstrom annehmen soll. Der Druck des Gases vermindert sich vom Eintritt desselben in den Apparat bis zu seinem Austritte beständig, das Gas dehnt sich also aus und nun sieht Regnault durch besondere Versuche nach, ob damit eine Absorption von Wärme verknüpft ist, welche Einfluß auf den Werth der zu findenden spec. Wärme äußert (ihn zu klein ausfallen läßt). Im Calorimeter selbst sind die Bewegungshindernisse viel geringer als im Schlangenrohr des Oelbades, der größte

Spec. Wärme  
elastisch-  
flüssiger  
Körper.



Spec. Wärme  
elastisch-  
flüssiger  
Körper.

dere mit Kohlensäure gefüllt, wie früher bewiesen zwischen  $0^{\circ}$  und  $320^{\circ}$  merklich übereinstimmenden Gang zeigen, so ist man nach Regnault genöthigt anzunehmen, daß das Kohlensäuregas bei höherer Temperatur Molecularänderungen erfährt, welche eine große Menge Wärme verschwinden machen, obgleich diese Molecularänderungen nur durch geringe Aenderungen in den Gesetzen der Elasticität und der Ausdehnung sich verrathen.

Spec. Wärme  
der Gase bei  
verschiede-  
nem Druck.

Die spec. Wärme wurde in zahlreichen Versuchen (1) für Luft, deren Druck im Verhältniß von 1 : 12 sich änderte, bestimmt, und weder für Luft noch für Wasserstoff eine Aenderung der Wärmecapacität mit der Dichtigkeit wahrgenommen, so daß Regnault sich zum Schlusse berechtigt hält, die spec. Wärme der permanenten Gase hänge nur von ihrem Gewicht ab und sei unabhängig von dem Volum. Auch für Kohlensäure, deren Dichte von 1 : 8 geändert wurde, konnte eine Aenderung der Wärmecapacität nicht mit Sicherheit nachgewiesen werden; gleichwohl hält es Regnault für wahrscheinlich, daß das eben ausgesprochene Gesetz wenigstens für Kohlensäure und jene Gase, die starke Abweichungen vom Mariotte'schen Gesetz zeigen, bei sehr tiefen Temperaturen aufhört wahr zu sein.

Die Versuche Regnault's ergeben direct nur die Wärmecapacität eines gemessenen Gewichts der Substanz (2); um die spec. Wärme der Körper für gleiche Volume vergleichen zu können, bedarf es der Kenntniß der Dichtigkeit, die häufig nur der Theorie nach bekannt ist. Nachstehend bezeichne A die spec. Wärme der Körper auf gleiches Gewicht, B auf gleiches Volum bezogen und die zur Berechnung benutzte angenommene Dichtigkeit wird immer mit aufgeführt (3).

(1) Relation etc. (vgl. 18), 305 ff.

(2) In einzelnen Fällen eines gemessenen Volums und nicht des Gewichts.

(3) Relation etc. (vgl. 18), 302.

Name der Substanzen	Specifische Wärme		Angenommene Dichte	Beziehungen zwischen der spec. Wärme elastischer Körper und ihrer Dichte oder ihrem Atomgewicht.
	für gleiches Gewicht A	für gleiches Volum B		
Sauerstoff . . . .	0,21751	0,24049	1,1056	
Stickstoff *) . . .	0,24880	0,23680	0,9713	
Wasserstoff . . . .	8,40900	0,23590	0,0692	
Chlor . . . . .	0,12099	0,29645	2,4502	
Brom(dampf) . . . .	0,05562	0,80400	5,4772	

\*) Die spec. Wärme des Stickstoffs wurde nicht direct bestimmt, sondern aus jener der Luft und des Sauerstoffs berechnet. Wegen verschiedener Gründe sind die Werthe der spec. Wärme für Chlor vielleicht richtiger  $A = 0,1241$  und  $B = 0,3041$ . Auch die für Brom sind nicht ganz sicher. In der Berechnung sind für die Dampfdichten des Chlors und des Broms die theoretischen Werthe genommen, wie sie aus chemischen Betrachtungen und den Aequivalentgewichten folgen; die wirklichen Dichten können möglicherweise sehr verschieden sein; nach dem, was wir über die elastisch-flüssigen Körper wissen, welche sich stark vom Mariotte'schen Gesetz entfernen, sind die wahren Dichten grösser als die theoretischen; die im Text besprochenen Anomalieen in den spec. Wärmen des Chlors und Broms im Vergleich zu jenen der permanenten Gase fallen dann noch bedeutender aus.

Die drei permanenten Gase haben so ziemlich dieselbe spec. Wärme bei gleichem Volum, d. h. die auf gleiches Gewicht bezogenen spec. Wärmen verhalten sich verkehrt wie die Dichtigkeiten oder die Atomgewichte (Aequivalentgewichte). Uebrigens ist auch für diese Gase jene Gleichheit nicht ganz streng vorhanden; die spec. Wärme bei gleichem Volum scheint mit der Dichtigkeit zuzunehmen; doch könnte dies auch seinen Grund in den Anomalieen haben, welche diese Gase in Bezug auf das Mariotte'sche Gesetz zeigen. In Anbetracht der spec. Wärme des Chlors und des gasförmigen Broms ist es aber nicht mehr möglich, das Gesetz zuzulassen, dass die Wärmecapacität aller einfachen Gase für gleiches Volum bei gleichem Druck dieselbe sei. Dieses von mehreren Physikern ausgesprochene Gesetz kann höchstens als ein ideales gelten, welchem vielleicht die sogenannten vollkommenen Gase gehorchen.

Name der Substanzen	Specifische Wärme		Angenommene Dichte
	A	B	
Stickoxyd . . . . .	0,2317	0,2406	1,0384
Kohlenoxyd . . . . .	0,2450	0,2370	0,9673
Chlorwasserstoffsäure .	0,1852	0,2333	1,2596

Beziehungen  
zwischen der  
spec. Wärme  
elastisch-  
flüssiger Kör-  
per und ihrer  
Dichte oder  
ihrem Atom-  
gewicht.

Die auf gleiches Volum bezogenen spec. Wärmen dieser drei Gase, die aus 2 Volumen Gas ohne Condensation zusammengesetzt sind, können als untereinander gleich angesehen werden, namentlich da der Werth für Chlorwasserstoff wahrscheinlich auf 0,2352 nach dem Versuche verbessert werden muß, und *noch* größer ist, da die wirkliche Dichtigkeit dieses Gases wohl höher als die theoretische ist. Da die eben mitgetheilten Werthe auch merklich mit den für die einfachen permanenten Gase gefundenen übereinstimmen, so kann man sagen, daß die einfachen Gase und jene zusammengesetzten, bei welchen zwei Volume ohne Condensation zusammentreten, die gleiche spec. Wärme für gleiches Volum haben, wenn diese Gase sehr nahezu dem Mariotte'schen Gesetz gehorchen. Ist dies Gesetz streng wahr, so liefert es den Beweis, daß der Dampf des Kohlenstoffs wirklich die Dichtigkeit besitzt, die ihm die Chemiker zuschreiben. Es ist bemerkenswerth, daß die Anomalie, welche Chlor als isolirtes Gas zeigt, in seinen Verbindungen nicht mehr auftritt.

Name der Substanzen	Specifische Wärme		Angenommene Dichte
	A	B	
Kohlensäure . . . .	0,2169	0,3307	1,5201
Stickoxydul . . . .	0,2262	0,3447	1,5241
Wasserdampf . . . .	0,4805	0,2989	0,6219
Schweflige Säure . .	0,1544	0,3414	2,2113
Schwefelwasserstoff . .	0,2432	0,2857	1,1747
Schwefelkohlenstoff . .	0,1569	0,4122	2,6258

Für die Kohlensäure ist nachgewiesen worden, daß ihre spec. Wärme mit der Temperatur sich sehr ändert. Für die anderen Substanzen, die in den Versuchen ihrer Condensationstemperatur näher liegen und sich noch merklicher vom Mariotte'schen Gesetz entfernen, ist diese Variabilität der spec. Wärme mit der Temperatur sehr wahrscheinlich noch bedeutender. Es entsteht, wenn die spec. Wärme dieser analog zusammengesetzten Gase (1 Volum des einen und 2 Volume des anderen Bestandtheils auf 2 Volume condensirt) in Beziehung auf ihre

chemische Constitution betrachtet werden soll, die Frage, bei welcher Temperatur oder welchen Temperaturen dieselben zu vergleichen sind. Ferner ist die wahre Dichtigkeit dieser Gase unter verschiedenen Umständen gänzlich unbekannt und wahrscheinlich von der theoretischen merklich verschieden. Ebenso ist das Gesetz ihrer Zusammendrückung und Ausdehnung zu wenig bekannt. Die gefundenen Werthe sind deshalb mit Unsicherheiten behaftet. Es ist wahrscheinlich (vgl. S. 81), daß die spec. Wärme der elastisch-flüssigen Körper mit der Temperatur nur gegen eine Grenze hinwächst, für welche das Gas sich wie die permanenten : Wasserstoff, Sauerstoff, Stickstoff verhält. Für diesen Grenzzustand bestehen vielleicht einfache Beziehungen zwischen spec. Wärme und Volum, allein es ist wenig Hoffnung, sie zu erkennen. Die spec. Wärme der Gase dieser Gruppe, wie sie gefunden werden konnten, ist für gleiches Volum gröfser, als jene der einfachen oder aus gleichen Volumen ohne Condensation zusammengesetzten Gase; sie zeigen aber untereinander zu grofse Abweichungen, als daß man ein ähnliches Gesetz wie für jene aufstellen könnte.

Beziehungen zwischen der spec. Wärme elastisch-flüssiger Körper und ihrer Dichte oder ihrem Atomgewicht.

Name der Substanzen	Formel	Zahl der Dampf-Volumen	Theoretische Dichte	Specifische Wärme	
				Gewicht A	Volum B
Sumpfgas	$C_2H_4$	4	0,5527	0,5929	0,3277
Chloroform	$C_2HCl_3$	4	4,1244	0,1567	0,6461
Aethylen	$C_2H_4$	4	0,9672	0,4040	0,4160
Ammoniak	$NH_3$	4	0,5894	0,5084	0,2996
Benzol	$C_{12}H_6$	4	2,6942	0,3754	1,0114
Terpentinöl	$C_{10}H_{16}$	4	4,6978	0,5061	2,3776
Holzgeist	$C_2H_4O_2$	4	1,1055	0,4580	0,5063
Aether	$C_4H_8O$	2	2,5573	0,4797	1,2266
Schwefeläthyl	$C_4H_8S$	2	3,1101	0,4008	1,2466
Chloräthyl	$C_4H_8Cl$	4	2,2269	0,2738	0,6096
Bromäthyl	$C_4H_8Br$	4	3,7058	0,1896	0,7026
Ethylchlorür	$C_2H_5Cl$	4	3,4174	0,2293	0,7836
Aceton	$C_3H_6O_2$	2	2,0036	0,4125	0,8264
Essigäther	$C_4H_8O, C_4H_8O_2$	4	3,0400	0,4008	1,2184
Chlorsilicium	$SiCl_4$	3(?)	5,8833	0,1322	0,7778
Phosphorchlorür	$PCl_3$	4	4,7464	0,1347	0,6395
Arsenchlorür	$AsCl_3$	4	6,2667	0,1122	0,7034
Titanchlorid	$TiCl_4$	2	6,6402	0,1290	0,8564
Zinnchlorid	$SnCl_4$	2	8,9654	0,0989	0,8416

Beziehungen  
zwischen der  
spec. Wärme  
elastisch-  
flüssiger Kör-  
per und ihrer  
Dichte oder  
ihrem Atom-  
gewicht.

Ferner ist noch bestimmt die spec. Wärme für gleiches Gewicht des Dampfes von :

A	
Aether . . . .	0,47966
Alkohol . . . .	0,45341
Cyanäthyl . . . .	0,42616

Man sieht aus der Tabelle, daß das Gesetz, die auf gleiches Volum bezogene spec. Wärme zusammengesetzter Gase von ähnlicher chemischer Formel sei gleich, *nicht* zulässig ist. Zwar für Aether und Schwefeläthyl zeigt sich sehr geringer Unterschied, ähnlich auch bei Zinnchlorid und Titanchlorid; der Unterschied ist schon größer bei Phosphorchlorür und Arsenchlorür, noch größer bei Chloräthyl und Bromäthyl, endlich Sumpfgas und Chloroform mit ähnlicher Formel zeigen beinahe das Verhältniß 1 : 2 der spec. Wärme ihrer Dämpfe. Diese Anomalieen können nicht von den Irrthümern in den Versuchen herühren, obgleich dieselben wegen der theilweise angedeuteten Schwierigkeiten nicht unbeträchtlich sein mögen.

Es ist unnöthig, nachzusehen, ob die für gleiches Volum genommenen Wärmecapacitäten der zusammengesetzten Gase einfache Beziehungen zu denen ihrer Bestandtheile verrathen; Anomalieen derselben Ordnung wie die eben besprochenen müssen auftreten.

Regnault vergleicht noch die für gleiches Gewicht genommenen Wärmecapacitäten der zusammengesetzten Gase mit denen ihrer Elemente, und macht bei dieser Vergleichung die Annahme, die Elemente träten mit ihrer eigenthümlichen spec. Wärme in die Verbindungen ein. Berechnet man nach diesem Grundsatz die spec. Wärme der zusammengesetzten Gase und vergleicht sie mit der beobachteten, so findet man keine Uebereinstimmung, z. B.

	Specifische Wärme	
	berechnet	beobachtet
Wasserdampf	0,5721	0,4805
Aether	0,6573	0,4797
Schwefelkohlenstoff	0,1182	0,1569

Alles zusammengefasst kommt Regnault zum Schlusse, dass keines der einfachen Gesetze, die man a priori zwischen der spec. Wärme zusammengesetzter Gase und der ihrer gasförmigen Bestandtheile vermuthen kann, durch die Erfahrung bestätigt werde.

Beziehungen zwischen der spec. Wärme elastisch-flüssiger Körper und ihrer Dichte oder ihrem Atomgewicht.

Regnault macht eine letzte Vergleichung, Er stellt die Wärmecapacitäten eines Körpers in verschiedenem Aggregatzustand neben einander. Für Wasser und Brom kannte man sie für den festen, flüssigen und elastisch-flüssigen Zustand.

			<i>Wasser</i>			
<i>fest</i>			<i>flüssig</i>		<i>dampförmig</i>	
zw. $-78^{\circ}$ und $0^{\circ}$	0,4740		bei $10^{\circ}$	1,00	von $128^{\circ}$ - $220^{\circ}$	0,4805
$-20^{\circ}$ „ $0^{\circ}$	0,5040		von $10$ - $100^{\circ}$	1,00		
			<i>Brom</i>			
$-77,8$ bis $-25^{\circ}$	0,0833		$-7^{\circ},8$ bis $10^{\circ},0$	0,1060	von $83^{\circ}$ - $228^{\circ}$	0,0555
			$+ 18^{\circ}$ bis $58^{\circ},0$	0,1129		

Einstweilen gestattet diese Vergleichung nur den Schluss, dass die spec. Wärme eines Gewichts Gas immer kleiner ist als die des gleichen Gewichts Flüssigkeit derselben Substanz, sie kann kleiner als die Hälfte dessen sein, was sie für die Flüssigkeit ist.

Wenn  $d$  und  $D$  die Dichtigkeiten eines Gases bei derselben Temperatur aber den Drucken  $h$  und  $0,76$  M. entsprechend darstellen, so sagt das Mariotte'sche Gesetz bekanntlich  $\frac{d}{D} = \frac{h}{0,76}$ ; Regnault hat schon früher (1) nachgewiesen, dass kein Gas ganz streng dem Mariotte'schen Gesetz gehorche, und hat zu diesem Zweck die Luft, Stickstoff, Wasserstoff, Kohlensäure bei Drucken bis 30 Atmosphären untersucht. Er stellt das Verhältniss der Dichtigkeiten eines Gases für gleiche Temperatur aber Drucken  $h$  und  $0,76$  dar durch die empirische Formel

$$\frac{d}{D} = \frac{h}{0,76} (1 + A (h-0,76) + B(h-0,76)^2)$$

(1) Jahresber. f. 1847-48, 185.

Compressi-  
bilität der Gase.

In neueren Versuchen (1), die bis zu Drucken von ungefähr 8 Atmosphären ausgedehnt sind, hat Regnault für eine Anzahl Gase die Constanten A und B bestimmt. Er maß die Volume, welche dieselbe Gasmasse bei gleichbleibender Temperatur unter den verschiedenen Drucken annahm und deren Verhältniß ist dann das verkehrte der Dichtigkeiten. Er fand :

	log A	log B
Sauerstoff	3,2699060	5,6646643 (n) (2)
Kohlenoxydgas	3,7805656	4,8489827 (n)
Stickoxydul	3,8146743	4,6670487
Stickoxydgas	3,4465181	4,4895015 (n)
Sumpfgas	3,8599698	4,9028501 (n)
Sumpfgas anderer Darstellung	3,6613392	4,6242151 (n)

Um zu erkennen, welche Gase sich am meisten vom Mariotte'schen Gesetz entfernen und ihre Abweichung von demselben in einer Zahl auszudrücken, hat Regnault Versuche gemacht, bei welchen der Druck nur bis auf 2 Atmosphären stieg; Er benutzte dazu seinen bekannten Apparat zur Gasanalyse. In nachfolgender Tabelle bezeichnen P und P' die Drucke, unter denen das Gas stand, ausgedrückt in MM. Quecksilberhöhe, PV das Product aus dem Druck und dem Volum; wäre das Mariotte'sche Gesetz richtig, so wäre  $\frac{PV}{P'V'} = 1$ . Die Versuche sind alle bei der Temperatur 7°,7 angestellt. Da man die Drucke nicht strenge gleich in den einzelnen Versuchen machen konnte, so sind sie mitgetheilt.

(1) Relation etc. (vgl. S. 18), 229 ff. — (2) Das (n) bedeutet B ist negativ.

	P	P'	$\frac{P'}{P}$	$\frac{PV}{P'V'}$ <small>Compressibilit.- Mitt. der Gase.</small>
	mm			
Atmosphärische Luft . . . . .	702,78	1457,61	2,074	1,00215
Stickoxydgas . . . . .	720,08	1416,83	1,967	1,00285
Kohlenoxydgas . . . . .	703,18	1457,28	2,072	1,00293
Sumpfgas . . . . .	706,53	1383,73	1,958	1,00634
Stickoxydulgas . . . . .	703,10	1448,63	2,060	1,00651
Kohlensäure . . . . .	774,08	1550,63	2,003	1,00722
Chlorwasserstoffsäure . . . . .	708,93	1469,08	2,059	1,00925
Schwefelwasserstoff . . . . .	722,53	1409,98	1,951	1,01083
Ammoniakgas . . . . .	703,53	1435,33	2,040	1,01881
Schweflige Säure . . . . .	697,83	1341,58	1,922	1,02088
Cyngas . . . . .	703,43	1428,58	2,031	1,02353

Man erkennt: die am leichtesten zu condensirenden Gase entfernen sich am meisten vom Mariotte'schen Gesetz. Ausnahme macht das Sumpfgas, das schon eine ziemliche Abweichung zeigt, obgleich man es noch nicht in flüssige Form zu bringen wußte. Die gewöhnliche Darstellungsart liefert dieses Gas nicht zuverlässig rein, es ist zu befürchten, daß das Gas der Versuche eine fremde Substanz enthalten habe, welche merklichen Einfluß auf die Zusammendrückbarkeit ausübt. Obige Verhältnisse ändern sich bedeutend mit der Temperatur; die Aenderungen sind besonders rasch, wenn man sich der Condensationstemperatur nähert.

R. Angus Smith (1) hat Beobachtungen über die Absorption von Gasen durch Kohle mitgetheilt. Er fand, daß Kohle mit atmosphärischer Luft in Berührung den Sauerstoff nicht bloß, wie bisher angenommen wurde, leichter aufnimmt als Stickstoff, sondern daß sie während einer gewissen Zeit nur Sauerstoff und keinen Stickstoff, und ebenso aus einem Gemenge von Sauerstoff und Wasserstoff zuerst nur Sauerstoff absorbiert. Mit Sauerstoff gesättigte Kohle tauscht

Absorption  
von Gasen  
durch feste  
Körper.

(1) Lond. R. Soc. Proc. XII, 424; Phil. Mag. [4]. XXVI, 311; Ann. Ch. Pharm., Suppl. II, 262; Chem. News VII, 242; im Ausz. N. Arch. ph. nat. XVIII, 282; Bull. soc. chim. V, 440; Chem. Centr. 1863, 942; J. pr. Chem. LXXXI, 188.



Absorption  
von Gasen  
durch feste  
Körper.

jedoch in einer Atmosphäre von Stickgas einen Theil des absorbirten Sauerstoffs gegen Stickgas aus. Mit Stickstoff imprägnirte Kohle giebt in anderen Gasen, bevor sie diese aufnimmt, Stickgas ab, so daß sich das Gasvolum anfänglich vergrößert. — Der absorbirte Sauerstoff kann aus der Kohle weder durch Erwärmen, noch durch siedendes Wasser ausgetrieben werden, es entwickelt sich unter diesen Umständen Kohlensäure, aus der Kohle durch die Einwirkung des absorbirten Sauerstoffs gebildet; Thierkohle besitzt diese Fähigkeit, sich direct mit Sauerstoff zu verbinden, in höherem Grade als Holzkohle. — Smith hebt noch hervor, daß die Absorbirbarkeit der Gase, obschon sie mit ihrer Compressibilität in einem gewissen Verhältnisse steht, doch nicht allein davon abhängt und daß die Wirkung poröser Körper überhaupt mit Auswahl stattfindet. Er knüpft hieran theoretische Betrachtungen über den Zusammenhang zwischen physikalischer Anziehung und chemischer Affinität, die Er in der Weise als unzertrennlich betrachtet, daß die erstere immer der chemischen Verbindung vorausgehe, dieselbe aber nicht nothwendig zur Folge habe. Die s. g. physikalischen Wirkungen sind hiernach nur unvollständige und von derselben Kraft wie die s. g. chemischen hervorgerufen; sie finden in der chemischen Verbindung, wo diese möglich ist, ihren Abschluß.

J. Hunter (1) hat das Absorptionsvermögen der Kohle verschiedener Hölzer für Ammoniak, Kohlensäure und Cyan nach dem von Th. v. Saussure befolgten Verfahren bestimmt. Wir können hier nur anführen, daß das Verhältniß, in welchem die einzelnen Gase absorbirt werden, bei den verschiedenen Arten von Kohlen nicht dasselbe ist und verweisen bezüglich der erhaltenen numerischen Werthe auf die Abhandlung.

(1) Phil. Mag. [4] XXV, 364; Chem. Centr. 1868, 716.

H. Sainte-Claire Deville (1) beobachtete beim Erkalten eines wasserhellen Glasflusses, welcher aus Kalk und Smaragd in einem Graphittiegel zusammengeschmolzen und in einen rothglühenden Kessel ausgegossen war, im Augenblick des Teigigwerdens eine reichliche Entwicklung von Gasblasen. Dieselben bestanden, da sie mit farbloser oder schwach gelber Flamme brannten, aus Wasserstoff, der, aus dem Feuerraum stammend, die porösen Wände des Tiegels durchdrungen hatte und von dem flüssigen Glase gelöst wurde. — Deville ist der Ansicht, daß alle geschmolzenen Gläser Gase auflösen können und dieselben bei der Abkühlung entweder wieder entweichen lassen, oder sie (wie der Obsidian) zurückhalten; im letzteren Falle kann mäßige Erwärmung das Entweichen des Gases veranlassen, wobei das Glas Bimssteinstructur annimmt.

Absorption  
von Gasen  
durch Glas-  
flüssigk.

H. Deicke (2) hat den Absorptionscoefficienten des Chlorwasserstoffs für Wasser bei verschiedenen Temperaturen bestimmt und das von Ihm befolgte Verfahren (als Absorptionsgefäß diente eine mit einer Theilung versehene und genau calibrierte Glasröhre), nach welchem ein Versuch genügt, um daraus sowohl diesen Coefficienten als auch das spec. Gew. und den Procentgehalt der Lösung sowie die Zunahme des Volums bei der Absorption zu berechnen, ausführlich beschrieben. Die wesentlichen Resultate Deicke's sind in folgender Tabelle zusammengestellt.  $t^0$  bezeichnet die Temperatur,  $H$  den Druck bei der Beobachtung,  $V$  das Volum des Wassers in Theilstreichen der Röhre (1 Theilstrich = 1,009061 CC.),  $p$  das Gewicht des absorbirten Salzsäuregases in Grm. (dieser Werth wurde durch volumetrische Bestimmungen controlirt),  $q$  das Gewicht der gesättigten Lösung,  $c$  den Pro-

Absorption  
von Gasen  
durch  
Flüssig-  
keiten.

(1) In der S. 26 unter (6) angef. Mittheilung; ferner Bull. soc. chim. VI, 386. — (2) Pogg. Ann. CXIX, 156; im Ausz. Zeitschr. Chem. Pharm. 1864, 100.

Absorption  
von Gasen  
durch  
Flüssig-  
keiten.

centgehalt der Lösung an salzsaurem Gas,  $s$  das spec. Gew. der Lösung und  $a$  den der Temperatur  $t^{\circ}$  und 0,760 Druck entsprechenden Absorptionscoëfficienten.

$t^{\circ}$	H	V	P	q	c	s	a
	met.		grm.	grm.			
0 <sup>o</sup>	0,738	7,46283	6,1975	18,727	45,148	1,2257	525,202
4	0,759	9,21302	7,4120	16,7085	44,361	1,2265	494,722
8	0,765	9,52090	7,4950	17,1010	43,828	1,2185	480,288
12	0,762	9,02650	6,9460	16,0500	43,277	1,2147	471,336
14	0,7625	9,11200	6,8830	16,0710	42,829	1,2074	462,375
18	0,7655	10,08570	7,4640	17,6270	42,344	1,2064	451,222
18,25	0,7645	9,39850	6,9840	16,8990	42,288	1,2055	450,660
23	0,76725	9,97860	7,1325	17,1720	41,536	1,2013	435,034

Fernet war bezüglich des Verhaltens der Kohlensäure zu einer Lösung von phosphorsaurem Natron zu dem Resultat gekommen (1), daß der Absorptionscoëfficient der Kohlensäure für diese Lösung sich zusammensetze aus einem Coëfficienten, der mit dem für reines Wasser von Bunsen beobachteten fast übereinstimme (jedoch etwas niedriger war) und dem Product aus einem constanten Coëfficienten in den Salzgehalt der Lösung. — R. Heidenhain und L. Meyer (2) haben nun bei einer neuen Untersuchung desselben Gegenstandes durchaus abweichende Ergebnisse erhalten. Sie fanden (nach Bunsen's Verfahren, unter Anwendung eines von Meyer vereinfachten Absorptiometers), daß bei gleichbleibender Temperatur und Concentration die von dem Volum  $h$  der Lösung bei dem Druck  $P$  aufgenommene Kohlensäuremenge  $A$  eine lineare Function des Druckes ist, darstellbar durch einen Ausdruck von der Form

$$A = (\alpha + d \cdot P) \cdot h$$

worin  $\alpha$  den Absorptionscoëfficienten,  $x$  das bei der Einheit des Drucks gemessene Volum der chemisch gebundenen Kohlensäure bezeichnet. Beide Größen ergaben sich

(1) Jahresber. f. 1856, 268; f. 1858, 35. — (2) Im Ausz. aus den „Studien des physiol. Instituts zu Breslau“, Heft 2, Leipzig 1863; Ann. Ch. Pharm., Suppl. II, 157; gekürzt in Chem. Centr. 1863, 905.

nicht als constant, sondern mit der Concentration der Lösung und der Temperatur in der Art variabel, daß beide mit steigender Temperatur abnehmen und mit steigendem Salzgehalt wachsen. Bei Lösungen, die unter 1 pC. an krystallisirtem Salz ( $2 \text{ NaO}$ ,  $\text{HO}$ ,  $\text{PO}_5$ ,  $24 \text{ aq.}$ ) enthalten, entspricht die bei mittlerer Temperatur unabhängig vom Druck aufgenommene Menge  $x$  2 Aequivalenten Kohlensäure auf 1 Aequivalent des Salzes (welches Verhältniß Fernet für alle Concentrationsgrade gefunden hatte); bei steigender Concentration wächst auch der Werth  $x$ , aber nicht proportional dem Salzgehalt der Lösung, so daß bei einem Gehalt von 9 pC. Salz und bei der Temperatur 12 bis  $15^\circ$   $x$  nur etwa  $\frac{1}{3}$ , bei 17 pC. Salzgehalt und der Temperatur  $33^\circ$  nur etwa  $\frac{1}{5}$  der jenem Verhältniß entsprechenden Menge beträgt. Der Absorptionscoefficient  $\alpha$ , der sich niemals kleiner ergab, als der für reines Wasser bekannte, stieg unter den angegebenen Umständen auf das  $1\frac{1}{2}$  fache bis Doppelte. Heidenhain und Meyer sind der Ansicht, daß die GröÙe  $\alpha - \beta$ , um welche der beobachtete Coefficient  $\alpha$  den des Wassers  $\beta$  übertrifft, ebenfalls als chemisch gebunden zu betrachten ist; Sie halten für nothwendig, die ganze chemisch gebundene Menge  $K$  ebenfalls als vom Druck abhängig zu betrachten und durch einen Ausdruck von der Form

$$K = x + (\alpha - \beta) \cdot P$$

darzustellen. — Da eine abermalige Prüfung des Verhaltens einer Lösung von kohlensaurem Natron zu Kohlensäure das frühere Resultat (es wird Bicarbonat gebildet und überdies ziemlich dieselbe Menge Gas absorbirt, wie von reinem Wasser) bestätigte, so müssen die Eigenthümlichkeiten in dem Verhalten der Lösungen des phosphorsauren Natrons in Massenwirkungen zwischen dem sauren phosphorsauren Salz, dem doppelt-kohlensauren und der vorhandenen Kohlensäure ihren Grund haben.

Nachstehende Tabelle, in welcher die Werthe  $\alpha$  und  $x$  aus den mehrfachen Beobachtungen jeder Reihe berechnet

Absorption  
von Gasen  
durch  
Flüssig-  
keiten.

Absorption  
von Gasen  
durch  
Flüssig-  
keiten.

sind, gibt eine allgemeine Uebersicht der Resultate. C Gehalt eines CC. der Lösung an krystallisirtem Salz in Milligrm.; T Temperaturmittel aus allen Beobachtungen der Reihe; P Druckgrenzen in Metern (die Tension des Wasserdampfs ist abgezogen);  $x$  der von Heidenhain und Meyer gefundene Werth auf 0° und 1 Meter Druck bezogen;  $x'$  zum Vergleich derjenige, welchen  $x$  nach Fernet's Angaben haben müßte;  $\alpha$  Absorptionscoefficient, auf 0° bezogen;  $\beta$  Absorptionscoefficient für reines Wasser, für die angegebenen Temperaturen aus Bunsen's Versuchen berechnet.

C	T	P	$x$	$x'$	$\alpha$	$\beta$	$\alpha - \beta$
Milligr.							
4,18	14°,7	0,578-0,986	0,192	0,195	1,043	1,034	0,009
10,66	9°,9	0,554-0,797	0,454	0,508	1,198	1,198	0,005
10,96	14°,7	0,580-1,016	0,407	0,518	1,081	1,034	0,047
18,95	9°,6	0,559-0,820	0,475	0,659	1,352	1,208	0,149
20,95	12°,0	0,529-0,755	0,656	0,989	1,254	1,091	0,163
26,04	8°,8	0,558-0,942	0,784	1,230	1,477	1,217	0,260
26,11	15°,0	0,480-0,753	0,717	1,233	1,162	1,024	0,138
38,99	14°,5	0,591-0,726	0,807	1,602	1,408	1,041	0,367
47,21	15°,1	0,504-0,796	0,982	2,230	1,460	1,021	0,439
89,48	12°,1	0,582-0,856	1,477	4,226	1,754	1,122	0,632
98,88	14°,6	0,519-0,799	1,485	4,434	1,695	1,088	0,657
55,74	33°,3	0,548-0,733	0,845	2,633	1,230	—	—
122,18	33°,8	0,595-0,811	1,244	5,771	1,602	—	—
172,64	19°,5	0,558-0,876	1,841	8,158	1,841	0,892	0,949
172,64	33°,5	0,621-0,837	1,603	8,158	1,603	—	—

Einfluß des  
Drucks auf  
Löslichkeit.

F. C. Sorby hat, anknüpfend an die von Bunsen (1), Thomson (2) und Hopkins (3) bezüglich des Einflusses, welchen Druck auf die Schmelzpunkte verschiedener Substanzen zeigt, erhaltenen Resultate, Versuche über den Einfluß des Drucks auf chemische Verwandt-

(1) Jahresber. f. 1850, 48. — (2) Jahresber. f. 1850, 47. —  
(3) Jahresber. f. 1854, 47.

schaft, speciell auf die Löslichkeit der Salze, ausgeführt und über deren Ergebniss in einer vorläufigen Mittheilung berichtet (1). Sorby betrachtet die Lösung eines Salzes als auf einer Verwandtschaft beruhend, deren Stärke im umgekehrten Verhältniss zur Menge der gelösten Substanz steht und welcher das Krystallisationsbestreben (*crystalline polarity*) des Salzes entgegen wirkt. Die Lösung ist gesättigt, wenn beide Kräfte sich in's Gleichgewicht gesetzt haben und dieser Gleichgewichtszustand wird ebensowohl durch Aenderung des Drucks, wie durch Aenderung der Temperatur wieder aufgehoben. — Bei Salzen, die im gelösten Zustande eine Zunahme des Volums zeigen, ist die Löslichkeit unter höherem Druck eine geringere. In einem Versuch wurde aus einer bei 20° gesättigten Salmiaklösung unter einem Druck von 164 Atmosphären 1,045 pC. des gelösten Salzes ausgeschieden; bei 157 Atmosphären würde demnach 1 pC. des gelösten Salzes den festen Zustand wieder annehmen. Sorby sieht in diesem Druck von 157 Atmosphären das mechanische Aequivalent der Anziehung, mit welcher eine Salmiaklösung, die 1 pC. des Salzes weniger enthält, als die gesättigte, sich zu sättigen strebt. Die mechanische Kraft, welche in diesem Falle gebunden und bei der Lösung frei wird, würde das 171-fache Gewicht des Salzes auf 1 Meter Höhe heben. — Bei Salzen, die im gelösten Zustand ein kleineres Volum ein-

Einfluss des  
Drucks auf  
Löslichkeit.

?

(1) Lond. R. Soc. Proc. XII, 538; Phil. Mag. [4] XXVII, 145; im Ausz. Chem. Centr. 1864, 321. Das angewandte Verfahren war das von Bunsen a. a. O. beschriebene; die Röhren wurden jedoch bei einer Temperatur, die 10° - 20° niedriger war als die gewöhnliche Lufttemperatur, mit den Lösungen gefüllt und nach dem Zerschmelzen Wochen oder Monate lang bei verschiedenen Lufttemperaturen sich selbst überlassen (bei nur einige Stunden dauernder Einwirkung des Drucks wurden keine merklichen Wirkungen beobachtet); ein in die Röhre eingeschlossenes Capillaranometer zeigte den Druck an. In allen Fällen diente eine zweite, ganz gleichförmig beschickte, aber nur dem gewöhnlichen Atmosphärendruck ausgesetzte Röhre zur Controlirung des Resultates.

Maßstab des  
Drucks auf  
Löslichkeit.

nehmen, als im festen, wird durch erhöhten Druck die Löslichkeit vermehrt. Die von Sorby bezüglich solcher Salze erhaltenen Resultate sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt, in welcher a. die Ausdehnung angiebt, welche die Salze beim Auskrystallisiren aus einer nahezu gesättigten Lösung zeigen, das Volum des krystallisirten Salzes = 100 gesetzt; b. den angewandten Druck in Atmosphären; c. die Zunahme der Löslichkeit unter diesem Druck, die ganze Menge das ohne Druck gelösten Salzes = 100 gesetzt; d. die hieraus berechnete Zunahme der Löslichkeit für 100 Atmosphären; e. die mechanische Kraft, welche beim Krystallisiren der Salze aus einer Lösung, die 1 pC. mehr enthält, als die unter gewöhnlichem Druck gesättigte, frei wird (oder bei der Lösung gebunden wurde), ausgedrückt durch dasjenige Multiplum der Einheit des Salzes, welches sie auf 1 Meter Höhe heben würde.

	a.	b.	c.	d.	e.
NaCl . . . . .	13,57	97	0,407	0,419	157
CuO, SO <sub>3</sub> , HO + 4 HO	4,83	60	1,910	3,183	7
2 Cfy, 3 K . . . . .	2,51	86	0,288	0,885	42
KO, SO <sub>3</sub> . . . . .	31,21	68	1,840	2,914	42
Cfy, 2 K + 3 HO . . . . .	8,90	66	1,640	2,485	20
HO (Eis) . . . . .	8,93	..	..	0,991	106

Sorby nimmt an, daß die Zunahme der Löslichkeit unter Druck der Aenderung des Volums direct und dem mechanischen Aequivalente der Krystallkraft umgekehrt proportional sei, so daß, wenn S die Menge des Salzes, die in der unter gewöhnlichem Druck dargestellten gesättigten Lösung enthalten ist, c eine Constante für die Volumänderung des Salzes bei der Auflösung und m eine Function des mechanischen Aequivalentes der Krystallkraft bezeichnet, unter einem Druck von p Atmosphären die Löslichkeit durch die Formel  $S + \frac{p \cdot c}{m}$  gegeben ist. Für Salze, die wie Salmiak in Lösung ein größeres Volum einnehmen, ist c negativ und die Löslichkeit unter Druck =  $S - \frac{p \cdot c}{m}$ . Findet eine Aenderung des Volums bei der

Lösung überhaupt nicht statt, so wird nach Sorby erhöhter Druck ohne Einfluss auf die Löslichkeit sein. — Vorläufige Versuche, in welchen unlösliche Substanzen (Calcit, Witherit) mit Salzlösungen in Contact gebracht wurden, führten Sorby weiter zu der Vermuthung, dass auch in diesen Fällen, insofern die Reaction je nach der Natur der entstehenden Producte gehemmt oder gesteigert wird, eine Correlation zwischen mechanischer und chemischer Kraft bestehe, deren Wichtigkeit für geologische Processe Er besonders hervorhebt.

Nach E. Lenssen (1) wird die Diffusion von wässriger Salzsäure durch Zusatz von Chlornatrium beschleunigt, und die des Chlornatriums umgekehrt bei Anwesenheit von Salzsäure verzögert. Lenssen sieht in diesem Verhalten eine Bestätigung des auf anderem Wege von Ihm und Löwenthal gefundenen Satzes, „dass Salze einbasischer Säuren in wässrigen Lösungen auf die entsprechenden freien Säuren einen Einfluss üben, wodurch diese in ihrem Character gehoben (concentriert) werden.“ Vgl. den Bericht über unorganische Chemie.

Diffusion von  
Lösungen.

J. Fritzsche (2) hat die Beobachtung gemacht, dass gefärbte Lösungen (von salz. Nitroharmin und von Indigocarmin) beim Gefrieren farbloses Eis bilden, in dessen Centrum sich eine tief gefärbte Flüssigkeit, oder, bei völligem Erstarren, die färbende Substanz in festem Zustande ansammelt. Das Eis ist, besonders in seinen unteren Schichten, von langgestreckten Luftcanälen durchzogen, welche Fritzsche vermuthen lassen, dass lufthaltendes Wasser schwerer ist als luftfreies. — Andere gefärbte Flüssigkeiten zeigten ähnliche Erscheinungen.

Gefrieren  
gefärbter  
Lösungen.

---

(1) J. pr. Chem. LXXXV, 416 (1868). — (2) N. Petersb. Acad. Bull. VI, 385 u. 495, wo Fritzsche auf analoge Beobachtungen von Kries (Schweigger's Journal für Chemie und Physik XI, 26) hinweist; Arch. Pharm. [2] CXVIII, 48.



Optische  
Eigen-  
schaften che-  
mischer Ver-  
bindungen.

Auf eine Abhandlung von A. Schrauf (1) über den Einfluss der chemischen Zusammensetzung auf die Fortpflanzungsgeschwindigkeit des Lichtes können wir nur hinweisen, indem wir als eines der allgemeinen Ergebnisse Seiner Discussion des vorhandenen Beobachtungsmaterials hervorheben, daß das Brechungsvermögen nur von der empirischen Zusammensetzung abhängig und demnach für isomere und polymere Körper identisch ist. — Es stehen hiermit die Resultate nicht im Einklang, zu welchen J. H. Gladstone und T. P. Dale (2) im Verfolg Ihrer Untersuchungen (3) der optischen Eigenschaften chemischer Verbindungen gelangt sind, und welche wir hier ebenfalls nur ihrem allgemeinen Inhalt nach wiedergeben können. Sie fanden für eine große Zahl flüssiger Verbindungen, daß Brechung und Dispersion mit steigender Temperatur abnehmen und daß die Abnahme der Brechungsindices (welche Sie als Empfindlichkeit, *sensitiveness*, bezeichnen) für die brechbaren Strahlen größer ist als für die anderen. Der Vergleich dieser von der Temperatur abhängigen Empfindlichkeit mit der Aenderung des Volums unter denselben Umständen ergab, daß der Werth  $(\mu - 1) V$ , d. h. das Product aus dem um die Einheit verringerten Brechungsindex  $(\mu - 1)$  in das Volum  $V$ , für alle Temperaturen nahezu constant ist. Den Werth  $\mu - 1$  bezeichnen Gladstone und Dale als Brechungsvermögen (*refractive energy*), den Werth  $(\mu - 1) V$  oder den gleichbedeutenden  $\frac{\mu - 1}{\delta}$  als specifisches Brechungsvermögen (4). In aller Genauig-

(1) Vorläufige Anzeige Pogg. Ann. CXVIII, 359; ausführlich Pogg. Ann. CXIX, 461, 558. — (2) Lond. R. Soc. Proc. XII, 448; Phil. Mag. [4] XXVI, 484. — (3) Vgl. Jahresber. f. 1859, 440. — (4) Nach der bis jetzt üblichen Ausdrucksweise bezeichnet  $\mu - 1$  (für den mittleren gelben Strahl bestimmt) die ablenkende Wirkung einer Substanz;  $\mu_s - 1$  die brechende Kraft oder das Brechungsvermögen und  $\frac{\mu_s - 1}{\delta}$  das spec. Brechungsvermögen. Auf das Atomgewicht  $P$  (statt auf die Einheit) bezogen, geht der letztere Ausdruck in den anderen  $\frac{P}{\delta} (\mu_s - 1)$  über.

keit gilt diese empirische Formel wegen des Einflusses der Dispersion, für welche ein bestimmter Zusammenhang mit der Dichte nicht beobachtet wurde, nicht. — Das spec. Brechungsvermögen einer Mischung zweier Flüssigkeiten ist, wenn eine Contraction nicht stattgefunden hat, das arithmetische Mittel aus denen der beiden Gemengtheile. — In homologen Reihen nimmt die Brechung und in noch höherem Grade die Dispersion mit dem Aufsteigen der Glieder in einem Verhältniß zu, welches von der Natur des mit dem Radical verbundenen Restes abhängig ist, so zwar, daß die spec. Brechungsvermögen eine ziemlich constante Zunahme zeigen. — Für isomere Verbindungen ergab sich in vielen Fällen Uebereinstimmung wie der anderen, so auch der optischen Eigenschaften; in manchen zeigte sich Uebereinstimmung in der einen und Abweichung in der anderen Beziehung. Einige Kohlenwasserstoffe von der Formel  $C_{20}H_{16}$  haben gleiche Dichte aber ein verschiedenes optisches Verhalten; bei anderen isomeren Kohlenwasserstoffen stimmt keine der beiden Eigenschaften überein. Zusammengesetzte isomere Aether zeigten sich optisch identisch; Anilin und Picolin ( $C_{12}H_7N$ ) durchaus verschieden. Gladstone und Dale führen die Uebereinstimmung der optischen Eigenschaften isomerer Verbindungen, wenigstens in vielen Fällen, auf Analogie in der Zusammensetzung zurück. — Bezüglich des Einflusses substituierender Elemente ergab sich, daß mit dem Ersatz von Wasserstoff durch einfache oder zusammengesetzte Radicale Dispersion und Refraction wachsen und bei den niedrigsten Substitutionsproducten intermediär sind zwischen denen der höheren und denen der ursprünglichen Verbindung. — Gladstone und Dale fassen schließlic ihre Resultate in dem annähernd richtigen allgemeinen Ausdruck zusammen: Jede flüssige Verbindung hat ein eigenthümliches, von der Temperatur unabhängiges spec. Brechungsvermögen, welches aus den einzelnen spec. Brechungsvermögen der Componenten zusammengesetzt, aber

Optische  
Eigen-  
schaften che-  
mischer Ver-  
bindungen.

Optische  
Eigen-  
schaften che-  
mischer Ver-  
bindungen.

durch die Verbindungsweise modificirt ist und welches auch in Mischungen erhalten bleibt (1).

J. Regnault (2) hat vorläufige Mittheilung gemacht über die Beziehung, welche zwischen den Brechungsindices zweier Salzlösungen und dem Brechungsindex ihrer Mischung besteht. Er wählte zur Untersuchung einerseits Alkalisalze mit schwachen Säuren, andererseits Sulfate, Nitrate und Chlorverbindungen schwerer Metalle und umgekehrt. Alle Lösungen wurden genau bis zu derselben Ablenkung verdünnt. Es ergab sich für Mischungen von Alkalisalzen mit schwachen Säuren und Metallsalzen mit starken Säuren (z. B. essigs. Natron und schwefels. Zink) eine Abnahme des ursprünglichen Brechungsindex; im entgegengesetzten Falle (schwefels. Natron und essigs. Zink) trat eine Zunahme ein (numerische Werthe wurden jedoch nicht bestimmt). Da, wie die folgende Zusammenstellung zeigt, das spec. Gewicht der Mischung gleicher Volume der Salzlösungen von dem berechneten arithmetischen Mittel der Dichten abwich und zwar kleiner gefunden wurde in den Fällen A, wo auch der Brechungsindex der Mischung sich erniedrigt hatte, während es zunahm für die Fälle B, in welchen der Brechungsindex gröfser geworden war, so sieht Regnault den wesentlichen Grund der Aenderung der Indices in der gleichzeitigen Aenderung der Dichte.

	Lösungen von gleichem Brechungsindex.	Spec. Gew. bei 15°	Berechnetes spec. Gew. der Mischung bei 15°	Beobachtetes
A	Essigs. Natron . . . .	1,12210	1,15692	1,15000
	Schwefels. Zink . . . .	1,19174		
	Unterschweflgs. Natron .	—	1,24674	1,28487
	Schwefels. Zink . . . .	—		
	Essigs. Kali . . . . .	1,12217	1,12181	1,11256
B	Kupferchlorid . . . . .	1,12045		
	Essigs. Zink . . . . .	1,05184	1,06185	1,06241
	Schwefels. Natron . . . .	1,07187		
	Essigs. Kupfer . . . . .	1,03958	1,04311	1,04392
	Chlorkalium . . . . .	1,04664		

(1) Ueber frühere Untersuchungen mit zum Theil übereinstimmenden, zum Theil abweichenden Ergebnissen sind noch zu vergleichen : Jahresber. f. 1850, 151; f. 1854, 25; f. 1856, 141; f. 1862, 23 ff. — (2) J. pharm. [3] XLIII, 187; XLIV, 187; Instit. 1868, 54 u. 158.

Nach H. E. Roscoe (1) zeigen die chemischen Strahlen verschiedener Theile der Sonnenscheibe nicht gleiche Intensität: sie sind 3-5mal intensiver im Centrum als am Rande und nehmen in der Peripherie vom Südpol gegen den Nordpol ab (2).

Chemische  
Wirkungen  
des Lichtes.

Mascart (3) hat ein Verfahren zur photographischen Darstellung des ultravioletten Theils des Sonnenspectrums beschrieben.

F. L. Phipson (4) hat die Beobachtung gemacht, daß eine Lösung von Molybdänsäure in verdünnter Schwefelsäure im directen Sonnenlicht ohne Gasentwicklung gebläut wird und sich hierauf im Dunkeln wieder entfärbt; Er vermuthet, daß neben der Reduction der Molybdänsäure zugleich Bildung von Wasserstoffsuperoxyd statthabe. Da die niederen Oxydationsstufen des Molybdäns in saurer Lösung durch Uebermangansäure leicht zu Molybdänsäure oxydirt werden, so sieht Phipson in diesem Verhalten eine Grundlage zur exacten und leichten (vergleichenden) Bestimmung der chemischen Wirksamkeit des Sonnenlichtes. Er setzt zu diesem Zweck 20 CC. einer Lösung von molybdäns. Ammoniak in überschüssiger Schwefelsäure, nachdem dieselbe mit Zink bis zur dunkeln Färbung in Berührung gelassen und dann durch die genau nothwendige Menge Uebermangansäure wieder entfärbt worden, eine Stunde lang dem directen Sonnenlicht aus und titirt dann mittelst einer sehr verdünnten Chamäleonlösung von bekannter Stärke.

Bunsen und Roscoe hatten in einer früheren Abhandlung (5) eine Methode zur Bestimmung der Intensität der chemischen Wirkung des Sonnenlichtes und des

Actinometrie.

(1) Lond. R. Soc. Proc. XII, 648; Pogg. Ann. CXX, 331; N. Arch. ph. nat. XIX, 347. — (2) Vgl. auch Jahresber. f. 1850, 128. — (3) Compt. rend. LVII, 789; Instit. 1863, 363; Chem. News IX, 40. — (4) Compt. rend. LVII, 601; Chem. News VIII, 135; Instit. 1863, 328; Rép. chim. appliqué V, 372; Chem. Centr. 1864, 351. — (5) Jahresber. f. 1859, 32.

Actinometrie. diffusen Tageslichtes beschrieben, welche jedoch einen unbewölkten Himmel voraussetzte. Eine neue Methode von einer viel allgemeineren Anwendbarkeit, für die verschiedensten geographischen Lagen und unter allen klimatischen und atmosphärischen Verhältnissen brauchbar, haben dieselben Forscher jetzt auf photographische Färbungen gegründet. In Ihrer hierauf bezüglichen, bis jetzt nur im Auszuge vorliegenden Abhandlung (1) (der fünften in der Reihe Ihrer photochemischen Publicationen) heben Sie zunächst hervor, daß zuverlässige und vergleichbare Resultate von photographischen Färbungen nur dann erwartet werden können, wenn bestimmte Beziehungen zwischen dem Grade der erhaltenen Färbung und der Intensität und Dauer der Lichtwirkung statthaben und wenn sich photographische Oberflächen von constanter und unveränderlicher Empfindlichkeit herstellen lassen. — Sie fanden bezüglich des ersten Punktes, daß die photographischen Wirkungen den Lichtintensitäten nicht direct proportional sind und ein bloßer Vergleich verschiedener Färbungen demnach nicht zu Messungen führen kann; daß aber gleiche Färbungen immer gleichen Producten aus der Intensität in die Dauer der Lichtwirkung entsprechen. Zur Prüfung dieses Satzes benutzten Sie einen Apparat, in welchem ein durch ein Pendel bewegtes geschwärztes Glimmerblatt sich einseitig über einem unverrückbar befestigten, mit einer Millimeterscala versehenen Streifen photographischen (Chlorsilber-) Papiers verschiebt, so daß die verschiedenen Verticalzonen des letztern der Einwirkung des Lichtes durch sehr verschiedene Zeiträume ausgesetzt bleiben, welche, aus der Lage der Zonen und der Dauer und Amplitude der Pendelschwingungen für jeden Millimeter Länge des Papierstreifens berechnet, in einer Tabelle zusammengestellt sind. Es entsteht so eine

(1) Lond. R. Soc. Proc. XII, 306.

Scala von verschiedenen Graden der Schwärzung, mit <sup>Actinometrie.</sup> denen sich andere, durch gesonderte Bestrahlung geschwärzte Flächen in einem dunkeln Zimmer bei dem chemisch unwirksamen Licht einer hellen Natronflamme vergleichen lassen. Der Vergleich derselben mit solchen photographischen Schwärzungen, welche durch Lichteindrücke von relativ bekannter, sehr verschiedener (von der 1fachen bis zur 50fachen steigender) Intensität erhalten waren (es wurde Sonnenlicht durch verschieden große Oeffnungen auf empfindliches Papier fallen gelassen), ergab, daß die Lichtintensität 1 während der Zeit 50 dieselbe Schwärzung erzeugt wie die Lichtintensität 50 während der Zeit 1, oder allgemein, daß die Lichtintensitäten für gleiche Wirkungen den zugehörigen Zeiten umgekehrt proportional sind. — Durch eine Reihe von Versuchen wurde weiter festgestellt: 1) daß die photochemische Induction (1) an der Schwärzung keinen Antheil hat; 2) daß mit Lösungen von constantem Gehalt und unter Beobachtung gewisser Cautelen photographisches Normalpapier von constanter und unveränderlicher Empfindlichkeit erhalten wird, und 3) daß ein Gemenge von 1000 Th. reinem Zinkoxyd mit 1 Th. reinem Lampenruß eine constante unveränderliche Farbenntuance giebt, die als Normalfärbung benutzt werden kann. — Nachdem die Grundlage der Methode zu vergleichenden Messungen auf diese Weise gesichert war, haben Bunsen und Roscoe als Masseinheit diejenige Lichtintensität angenommen, welche in einer Secunde die Normalfärbung auf dem Normalpapier hervorruft. Bestimmt man die Zone des im Pendelapparat bestrahlten Normalpapiers, welche mit der Normalfärbung übereinstimmt und liest in der Tabelle die entsprechende Secundenzahl  $t$  ab, so ist die Intensität der chemischen Strahlen, welche diese Färbung des Normalpapiers be-

(1) Jahresber. f. 1857, 48.

wirkte,  $= \frac{1}{t}$ , womit auch die der übrigen verticalen Zonen gegeben ist.

Diactinismus.  
Chemische  
Spectra der  
Metalle.

W. Allen Miller hatte bei früheren Versuchen (1) von den electrischen Spectren sehr verschiedener Metalle nahezu identische photographische Wirkungen beobachtet. Da sich jedoch bei einer genaueren Prüfung des angewandten Verfahrens (als zerlegendes Mittel hatte ein Schwefelkohlenstoffprisma gedient) zeigte, daß der grössere, brechbarste Theil des chemischen Spectrums von Schwefelkohlenstoff absorbirt wird, so hat Miller vor einer nochmaligen Bearbeitung desselben Gegenstandes (2) eine Reihe von vollkommen durchsichtigen und farblosen Substanzen auf ihr Vermögen, chemische Strahlen zu absorbiren („photographische Absorption“), untersucht. Die Versuche wurden in der Weise ausgeführt, daß die zu prüfende Substanz zwischen den Inductionsfunkenstrom (der zwischen zwei Silberdrähten übergang) und den Spalt eingeschaltet und das Lichtbündel durch ein Quarzprisma und eine Quarzlinse in den photographischen Apparat geleitet wurde. Für flüssige Substanzen oder Lösungen diente eine dicke Glasplatte, welche durchbohrt und auf beiden Seiten mit Quarzplatten verschlossen war, als Behälter. — Es ergab sich, daß bei Substanzen, welche ganz gleiche Durchsichtigkeit für die sichtbaren Strahlen zeigen, die Durchdringbarkeit für chemische Strahlen (Diactinismus) eine sehr verschiedene ist und daß dieses eigenthümliche individuelle Verhalten der festen Substanzen ihnen auch im geschmolzenen, gelösten und dampfförmigen Zustand bewahrt bleibt. — Vollkommenen Diactinismus zeigen Wasser (flüssig und als Eis), Bergkrystall, farbloser Flusspath und Steinsalz; weniger vollkommenen

(1) Jahresber. f. 1861, 48. — (2) Aus Phil. Trans. 1868, 1 in Chem. Soc. J. [2] II, 59; im Ausz. Phil. Mag. [4] XXV, 304; N. Arch. ph. nat. XVII, 329; Instit. 1868, 261.

schwefels. Baryt, schwefels. Salze der alkalischen Erden und Alkalien, sowie unorganische Salze im Allgemeinen. Ein sehr bedeutendes Absorptionsvermögen haben dagegen die schweflign., unterschweflign. und salpeters. Salze; sie reduciren das chemische Spectrum auf  $\frac{1}{6}$  seiner natürlichen Länge. Ein ähnliches Verhalten zeigten alle von Miller untersuchten Glassorten und Glimmerarten, weshalb Glasgefäße bei Versuchen mit flüssigen oder gasförmigen Substanzen auszuschließen sind. Zuckerarten zeigen ziemlich vollkommenen Diactinismus, die Salze organischer Säuren dagegen ein starkes Absorptionsvermögen. Auch bei mehreren flüssigen organischen Verbindungen wurde Absorption beobachtet, am stärksten bei Essigsäure, Terpentinöl, Glycol, Carbonsäure, geschmolzenem Paraffin und Schwefelkohlenstoff. Chlorphosphor  $\text{PCl}_3$  und Phosphoroxychlorid absorbiren, auch bei vollkommener Farblosigkeit, die chemischen Strahlen ganz vollständig. Von farblosen Gasen (sie wurden in einer zwei Fuß langen, an beiden Enden mit Quarzplatten geschlossenen Messingröhre untersucht) zeigten Sauerstoff, Stickstoff, Wasserstoff, Kohlensäure und Kohlenoxyd vollkommenen Diactinismus; für ölbildendes Gas, Stickoxydul, Cyan und Chlorwasserstoff ergab sich eine merkliche Absorption, eine viel größere noch für schweflige Säure, Schwefelwasserstoff und Schwefelkohlenstoffdampf, sowie Steinkohlengas und mit Benzoldampf gesättigte atmosphärische Luft. — Miller hat nun die mittelst des Quarzprima's und der Quarzlinse erzeugten Metallspectren photographisch aufgenommen und Allgemeineres darüber im zweiten Theil seiner Abhandlung mitgetheilt. In ihrem weniger brechbaren Theil (dieser wird auch von Schwefelkohlenstoff nicht absorbirt) zeigen dieselben allerdings große Uebereinstimmung, in dem brechbareren dagegen treten wesentliche und charakteristische Unterschiede auf. — Bezüglich weiterer Angaben Miller's, welche die Modification der Spectren, je nach der Natur des Gases, worin der Funkenstrom stattfindet,



Chemische  
Spectra der  
Metalle.

zum Gegenstand haben, müssen wir auf die Abhandlung verweisen.

In fast derselben Richtung und mit Anwendung ähnlicher Hilfsmittel hat auch Stokes (1), im Anschluß an Seine früheren Forschungen (2), die electrischen Spectren untersucht. Er projecirte dieselben jedoch auf Uranglas oder auf einen mit fluorescirendem phosphors. Uranoxyd (3) überzogenen Schirm, worauf sowohl das gewöhnliche Spectrum, als das unsichtbare, letzteres durch Fluorescenz, deutlich sichtbar wird. — Stokes' Ergebnisse beziehen sich 1) auf die electrischen Spectren von 17 Metallen, unter welchen sich das des Aluminiums durch seinen Reichthum an Linien im brechbarsten Theil auszeichnet; 2) auf die Absorption dieses brechbarsten Theils (der chemischen Strahlen) durch verschiedene Substanzen. Vollkommen durchsichtig für dieselben fand Er Wasser, Alkohol, Schwefelsäure, Salzsäure und Ammoniak, die demnach als indifferente Lösungsmittel anwendbar sind: Glucoside und organische Basen ergeben dagegen eine sehr erhebliche und für die einzelnen Substanzen meistens charakteristische Absorption, die ein Hilfsmittel abgeben kann, dieselben im völlig reinen Zustand zu unterscheiden (geringe Verunreinigungen beeinträchtigen die Schärfe der Resultate sehr). Bei Glucosiden wird die Absorption durch

(1) Chem. News VII, 147, 162, 185, 198, 208; im Ausz. Phil. Mag. [4] XXV, 310; Instit. 1863, 254. — (2) Jahresber. f. 1852, 140. — (3) Das hierzu brauchbare (Doppel-?) Salz wird erhalten, indem der ausgewaschene, durch Fällung dargestellte Niederschlag der gewöhnlichen (nicht fluorescirenden) Verbindung noch feucht mit verdünnter Schwefelsäure oder Phosphorsäure versetzt und dann Krystalle von bors. oder phosphors. Alkalisalzen, am besten von phosphors. Natron, eingelegt werden. Die Mischung muß fortwährend schwach sauer reagiren. Wenn die Umwandlung stattgefunden hat (wozu einige Tage erforderlich sind), so wird der Niederschlag mit einer gesättigten Boraxlösung aufs Filtrum gespült. Als Schirm dienen entweder gepresste Kuchen dieses Salzes, oder eine auf einem porösen Ziegel, der vorher mit Boraxlösung befeuchtet wurde, aufgetragene Schicht.

Zusatz von Alkalien verstärkt, durch Säuren geschwächt; bei organischen Basen scheint ein umgekehrtes Verhältniß stattzufinden. Mit Sonnenlicht, dessen unsichtbares Spectrum viel weniger ausgedehnt ist als das electrische, sind die Unterschiede kaum wahrzunehmen. Stokes beobachtete noch, daß Orthoklas, besonders der reine Adular, unter dem Einfluß des electrischen Lichtes fluorescirt, welche Eigenschaft Er als dem Kali-Thonerde-Silicat angehörend betrachtet; röthlichbrauner Flußspath von Alston Moor zeigte sogar doppelte Fluorescenz, wovon Stokes die eine Verunreinigungen zuschreibt. — Derselbe erörtert noch die Vorthelle, welche die Anwendung breiter metallischer Electroden bei Absorptionsversuchen bietet (zu seinen Versuchen benutzte Er solche von Zinn); wir müssen bezüglich dieses Theils der Untersuchung auf die Abhandlung verweisen.

Chemische  
Spectra der  
Metalle.

Auch Mascart (1) hat die chemischen Spectren einiger Metalle untersucht. Die Salze wurden in eine Leuchtgas-Sauerstofflamme eingeführt und das durch ein Quarzprisma erzeugte Spectrum nach dem Durchgang durch eine Linse von Quarz auf einer empfindlichen Schichte aufgefangen. Es ergaben sich für Alkalien, alkalische Erden, Magnesia und Thalliumverbindungen, sowie für Borsäure wohlcharacterisirte Spectren, zum Theil im Blau und Violett des sichtbaren liegend, zum Theil sich weit über dasselbe fortsetzend und ebenso wie dieses von Streifen, welche für die einzelnen Metalle charakteristisch sind, durchzogen. Die Säure der Salze scheint nur auf die Intensität, nicht auf die Stellung der Streifen von Einfluß zu sein.

G. Kirchhoff (2) hat eine zweite Abhandlung über das Sonnenspectrum veröffentlicht. Die erste (3) gab die

(1) Instit. 1863, 168; Phil. Mag. [4] XXVII, 160. — (2) Untersuchungen über das Sonnenspectrum und die Spectren der chemischen Elemente, Berlin 1868, mit 2 Tafeln; auch vollständig nebst den Tafeln in Ann. ch. phys. [4] I, 896. — (3) Jahresber. f. 1861, 41.

Spectral-  
analyse und  
verwandte  
Untersuchun-  
gen.

dunkelen Linien von C bis F; in der vorliegenden zweiten ist die nach Beobachtungen von Hofmann ausgeführte genaue Darstellung der von A bis C und von F bis G liegenden dunkelen Linien des Sonnenspectrums selbst, sowie der Linien, welche viele bisher noch nicht untersuchte Elemente in ihren Spectren zeigen, enthalten. Beigefügt ist ein Verzeichniß der dunkeln Linien, welche Kirchhoff (weil sie sich um 4-5 Uhr Nachmittags im Monat September viel auffallender zeigten als um die Mittagszeit) als atmosphärische betrachtet und von welchen einige mit den glänzenden Linien zusammenfallen, die im Spectrum des electrischen Funkens durch atmosphärische Luft hervorgerufen werden (1).

A. Wüllner (2) ist durch frühere (3), eine mechanische Erklärung der Absorption des Lichtes einschliessende

(1) Janssen (Compt. rend. LVI, 538; Instit. 1863, 102 u. 389) hat mitgetheilt, daß es ihm gelungen ist, diejenigen Streifen des Sonnenspectrums, welche von der Erdatmosphäre herrühren und welche Er als tellurische bezeichnet, sicher zu unterscheiden. Er hat dieselben auch im Spectrum von Fixsternen (Sirius) bei niedrigem Stand erkannt. — Secchi (Compt. rend. LVII, 71; Instit. 1863, 284) hat die Spectra einiger Gestirne untersucht und die atmosphärischen Linien in denen einiger Planeten (Jupiter, Saturn, Venus, Mars) viel intensiver gefunden als im Spectrum der Sonne oder des diffusen Tageslichtes und des Mondes. Da Er den Gehalt der Erdatmosphäre an Wasserdampf als die wesentlichste Ursache dieser Linien betrachtet, so schließt Er auf die Anwesenheit desselben in der Atmosphäre jener Himmelskörper. — Janssen (Compt. rend. LVII, 215; Instit. 1863, 252) ist dagegen der Ansicht, daß Wasserdampf oder Nebel nicht die Ursache der Erscheinung ist. — Beobachtungen der Spectren von Gestirnen haben ferner mitgetheilt W. Higgins und W. A. Miller (Lond. R. Soc. Proc. XII, 444; Phil. Mag. [4] XXVI, 319), L. M. Rutherford (Sill. Am. J. [2] XXXV, 71) und Donati (Ann. ch. phys. [3] LXVII, 247; Chem. News VII, 137). — (2) Pogg. Ann. CXX, 158; Phil. Mag. [4] XXVII, 44. — (3) Ann. chim. phys. [3] LXII, 191, von Thomson mitgetheilt und folgenden Inhalts: Da die Aussendung des Lichtes auf einer periodischen Bewegung der körperlichen Moleküle der leuchtenden Substanz beruht, welche sich dem umgebenden Aether mittheilt, und da Licht von bestimmter Brechbarkeit eine bestimmte Bewegung beider voraus-

Betrachtungen von Stokes veranlaßt worden, die Annahme, daß jedes Gas oder jeder dampfförmige Körper, der in niederen Temperaturen für bestimmtes Licht ein besonderes Absorptionsvermögen zeigt, bei genügend hohen Temperaturen dasselbe Licht vorzugsweise aussenden muß, weiter zu begründen und hat dieselbe für Jod durch die Beobachtung bestätigt gefunden. Zum Glühen erhitzter Joddampf (Wasserstoff wurde über erhitztes Jod geleitet und vor dem Spalt des Spectroscopes verbrannt; das Gas muß so stark mit Jod gesättigt sein, daß ein Strom von Joddampf aus der Flamme entweicht; diese leuchtet dann mit röthlich-gelbem Licht und ist von einem grünlichen Saum umgeben; bei geringerem Jodgehalt ist sie lichtschwach und grünlich) giebt ein Spectrum, dessen helle Linien genau an den Stellen liegen, an welchen im Absorptionsspectrum (von Tageslicht, durch eine Röhre mit Joddampf geleitet) die dunkeln Streifen auftreten (1). — Für Bromdampf gelang, wegen der

Spectral-  
analyse und  
verwandte  
Untersuchun-  
gen.

setzt, so müssen die körperlichen Molecüle bei niedrigen Temperaturen diejenigen Bewegungen des Aethers, welche sie im glühenden Zustand selbst erregen, aufnehmen und sie dadurch bis zum Verschwinden der Lichtentwicklung verringern. — Darüber, daß jedes glühende Gas ausschließlich Strahlen von der Brechbarkeit derjenigen, die es selbst aussendet, schwächt, vergleiche Kirchhoff, Jahresber. f. 1861, 44. Daß der Dampf von siedendem Natriumamalgam im Spectrum eines glühenden Platindrahtes einen Absorptionsstreifen an der Stelle erzeugt, wo glühende Natriumverbindungen die Lichtlinie geben, haben Kirchhoff und Bunsen beobachtet. Jahresber. f. 1860, 606. — (1) Wüllner führt noch an, daß Plücker dasselbe Resultat erhielt und daß das in der angegebenen Weise erzeugte Jodspectrum (wovon das Absorptionsspectrum das negative Bild ist) wesentlich abweicht von jenem, welches Plücker schon früher durch Anwendung des Inductionsfunkenstroms erhalten hatte. Jod liefert demnach bei verschiedenen hohen Temperaturen zwei wesentlich verschiedene Spectra, welche Plücker als erstes und zweites unterscheidet. — Plücker und Hittorf haben nach einer vorliegenden fragmentarischen Notiz (aus der Kölnischen Zeitung durch *les Mondes*, par M. l'abbé Moigno in *J. pharm.* [8] XLIII, 444; *N. Arch. ph. nat.* XVII, 245; *Chem. News* IX, 194) auch für andere Substanzen, insbeson-

Lichtschwäche der Flamme, die Nachweisung dieser Coincidenz nicht.

Spectral-  
analyse.

J. P. Cooke (1) hat mit einem 9 Schwefelkohlenstoffprismen enthaltenden Apparat eine weitergehende Auflösung des Spectrums erreicht, als bis jetzt geschehen war. Die dunklen Linien des Sonnenspectrums fand Er unzählbar; die Linie D zerfiel in 9 einzelne und einen nebeligen Streifen. Aber auch mit diesem mächtigen Instrumente haben sich die bisher beobachteten Coincidenzen glänzender Linien der Metallspectren mit dunklen Linien des Sonnenspectrums als genaue bestätigt.

Bunsen und Kirchhoff (2) haben besprochen, welchen Grad von Genauigkeit die Ablesungen an der Millimeterscala in den jetzt üblichen Spectralapparaten haben können und wie die Angaben eines Instrumentes mit denen eines anderen vergleichbar zu machen sind. Sie haben zugleich die graphische Darstellung der ursprünglichen Beobachtungen gegeben, welchen die in Ihren früheren chromolithographischen Spectren enthaltenen Leitlinien entnommen sind und einzelne Versehen (in der Lithographie des Cäsiumspectrums) berichtigt.

dere für Schwefel und Stickstoff, mehrere leuchtende Spectra beobachtet, welche Sie aus einer in sehr hohen Temperaturen stattfindenden Aenderung der molecularen Beschaffenheit der Stoffe erklären. Beim Schwefel ist der Uebergang des ersten (einer niedrigeren Temperatur entsprechenden) Spectrums in das zweite ein plötzlicher und ebenso erscheint auch bei sinkender Temperatur das erste Spectrum plötzlich wieder. Stickstoff giebt sogar zwei verschiedene erste Spectra (die ersten Spectra sind durch abwechselnde helle und dunkle Linien characterisirt, die zweiten durch glänzende Linien auf hellem Grunde) und ein zweites. — Plücker und Hittorf fanden weiter, daß alle (von Ihnen untersuchten) gasförmigen Verbindungen unter dem Einfluß des Inductionsfunkenstroms zerfallen und immer die Spectra der Elemente geben; mit dem Sinken der Temperatur reconstituiren sich die Verbindungen wieder. Vgl. auch Jahresber. f. 1856, 22 ff. — (1) Chem. News VIII, 8; Sill. Am. J. [2] XXXVI, 266; Chem. Centr. 1864, 272. — (2) Pogg. Ann. CXIX, 6 ff.

M. E. Diacon (1) fand, wie früher A. Mitscherlich (2), daß metallische Chlorverbindungen, wenn sie auf eine Weise erhitzt werden, die ihre Zersetzung ausschließt, Spectren geben, welche von denen der Metalle selbst oder der Oxyde verschieden sind und daß demnach das electronegative Element auf die Beschaffenheit des Spectrums von Einfluß ist.

Spectral-  
analyse.

Nach Leclanché (3) zeigt das Spectrum, welches reiner Wasserstoff beim Durchgang electrischer Funken sowohl unter gewöhnlichem Druck, als in den Geißler'schen Röhren giebt, drei glänzende Linien, von welchen die eine mit der Linie C des Sonnenspectrums, eine mit der Linie F und eine mit der secundären Linie, welche zwischen F und G, letzterer zunächst liegt, coïncidirt. Die rothe Linie ist die dauerndste und besonders charakteristisch (4).

P. Christofle und F. Beilstein (5) fanden im Spectrum der grünen Flamme des phosphorhaltenden Wasserstoffgases zwei intensive grüne Linien, von welchen eine mit einer Linie im Baryumspectrum zusammenfällt. Gewöhnlicher und amorpher Phosphor, unterphosphorige oder phosphorige Säure bewirken im Marsh'schen Apparat die Erscheinung in ganz gleicher Weise. Die Reaction ist so intensiv, daß das bei der Auflösung von feinem Eisendraht in verdünnter Schwefelsäure entwickelte Was-

(1) Compt. rend. LVI, 658; Instit. 1863, 117. — (2) Jahresber. f. 1862, 81 ff. — (3) Bull. soc. chim. V, 388; N. Arch. ph. nat. XVIII, 284; Leclanché hebt noch hervor, daß unter den Gasen der Wasserstoff sich durch die Einfachheit seines Spectrums auszeichnet; Er glaubt ferner, daß derselbe als Bestandtheil der Sonnenatmosphäre und derjenigen Fixsterne überhaupt, welche die Linie F zeigen, anzunehmen sei. — (4) Bezüglich dieser drei Linien vgl. auch Jahresber. f. 1862, 28. — (5) Compt. rend. LVI, 399; Zeitschr. Chem. Pharm. 1868, 187; im Ann. J. pr. Chem. LXXXVIII, 442; N. Arch. ph. nat. XVI, 324; Bull. soc. chim. V, 196; Sill. Am. J. [2] XXXVI, 267; Zeitschr. anal. Chem. II, 465.

Spectral-  
analyse.

serstoffgas sie deutlich giebt; mit reinem reducirtem Eisen wird sie selbstverständlich nicht erhalten.

L. M. Rutherford (1) machte Mittheilung über das Spectrum des Natriums (die Linie D fand Er aus neun Streifen bestehend) und des Kaliums.

W. A. Miller (2) konnte im Spectrum des Thalliums, beim Erhitzen des Metalls und des schwefelsauren Salzes sowohl in der Wasserstoff- als in der Knallgasflamme, nur die einfache grüne Linie wahrnehmen. Der zwischen 2 Thalliumdrähten überspringende Inductionsfunke gab dagegen ein ausgedehntes Spectrum, worin neben dieser noch fünf andere metallische Linien (1 im Orange, 3 im Grün und 1 im Blau) sichtbar waren. — J. P. Cassiot (3) fand bei 80 facher Vergrößerung die grüne Thalliumlinie nicht mit der glänzenden Baryumlinie zusammenfallend, sondern durch einen dunkeln Streifen davon getrennt.

Roscoe (4) hat auf das eigenthümliche Spectrum aufmerksam gemacht, welches die bei dem Bessemer'schen Verfahren der Stahlbereitung auftretende Flamme während einer gewissen Periode zeigt und worin die Linien des Kaliums, Natriums, Lithiums und zahlreiche andere helle und dunkle sichtbar sind. Er erwartet von der Anwendung der Spectralanalyse in der Stahlfabrikation wichtige practische Resultate.

Nach W. Fraser (5) enthält das Spectrum der Osmiumflamme (bei der Verbrennung des Metalls) vier violette Linien, ein breites Band im Blau und zwei Linien an der Stelle der gelben Natriumlinie.

(1) Sill. Am. J. [2] XXXV, 407. — (2) Lond. R. Soc. Proc. XII, 407; Phil. Mag. [4] XXVI, 228; Chem. News VII, 146; N. Arch. ph. nat. XVIII, 359; im Ausz. Ann. ch. phys. [3] LXIX, 507; J. pr. Chem. XCI, 190; Chem. Centr. 1864, 246. — (3) Lond. R. Soc. Proc. XII, 586; Phil. Mag. [4] XXVII, 143; Chem. Centr. 1864, 404. — (4) Phil. Mag. [4] XXV, 318. — (5) Chem. News VIII, 34; Sill. Am. J. [2] XXXVI, 267; Chem. Centr. 1864, 228.

Daniel (1) hat die Spectren untersucht, welche der aus Spitzen verschiedener Metalle in Flüssigkeiten, Dämpfen und Gasen übergehende Inductionsfunkenstrom giebt. Wir können aus Seiner Mittheilung nur anführen, daß Er im Allgemeinen neben dem Spectrum des Metalls auch das der Elemente des flüssigen oder gasförmigen Mittels erhielt, worin der Funke erzeugt wurde, häufig jedoch das eine oder das andere vorwiegend. Auf die Lage der Linien in den Metallspectren hatte das umgebende Mittel keinen Einfluß; dieselben traten unverändert und mit großer Intensität in Schwefelkohlenstoff (flüssig und dampfförmig), in schwefliger Säure, Schwefelwasserstoff, Chlorwasserstoff, Chlor, Brom und Sauerstoff und überhaupt in denjenigen Elementen (und ihren leicht zersetzbaren Verbindungen) auf, welche zu den Metallen große Verwandtschaft haben. — In kohlenstoffhaltigen Verbindungen wird nach kurzem Durchschlagen des Funkens (die Electroden sind einander in Flüssigkeiten auf 2 bis 3 MM. zu nähern) Kohle abgeschieden, die dann ein continuirliches Spectrum giebt.

Geschichtliche Nachweise bezüglich der Spectralanalyse und ihrer Grundlagen hat Kirchhoff (2) zur Berichtigung anderseitiger (3) Angaben geliefert.

H. C. Dibbits (4) hat in einer größeren Schrift das

(1) Compt. rend. LVII, 98; Instit. 1868, 286. — (2) Pogg. Ann. CXVIII, 94; Phil. Mag. [4] XXV, 250. Kirchhoff's Abhandlung hat Balfour Stewart (Phil. Mag. [4] XXV, 354) zu einer Erwiderung hinsichtlich der Wärmestrahlung und -Absorption veranlaßt. — (3) Vgl. Jahresber. f. 1862, 27. — (4) De Spectraal-Analyse. Academisch Proefschrift. Rotterdam 1868 bei E. H. Tasselmeyer. Anzeige des Inhalts in Chem. News IX, 46 und in Zeitschr. anal. Chem. II, 855. — Wir erwähnen hier noch, daß Attfield's (im Jahresber. f. 1862, 88 bereits besprochene) Mittheilung über das Spectrum des Kohlenstoffs sich auch findet in Chem. Soc. J. [2] I, 97 mit colorirter Abbildung und aussugsweise im Bull. soc. chim. VI, 19. Eine Zusammenstellung der auf Spectralanalyse bezüglichen Arbeiten wurde gegeben in Zeitschr. anal. Chem. II, 62, 187, 190, 353.



Spectral-  
analyse.

Geschichtliche der Spectralanalyse zusammengestellt, die Spectra der Flamme einiger Gase beschrieben und spectralanalytische Untersuchungen holländischer Mineralien und Gewässer mitgetheilt.

---

Spectroscope verschiedener Construction wurden beschrieben von Wolcott Gibbs (1), Littrow (2), R. Th. Simler (3), J. P. Cassiot (4) und H. Osann (5); ein solches zu astronomischen Zwecken von B. Valz (6). E. Mulder (7) hat Mittheilung gemacht über eine Vorrichtung, welche Er anwendet, um die Luft zu spectralanalytischen Untersuchungen von ihrem Kochsalzgehalte zu befreien.

---

Fortpflan-  
zung der  
Electricität  
in Gasen.

A. de la Rive (8) hat die Fortpflanzung der Electricität in verdünnten Gasen, die Ursachen und die Natur des hierbei auftretenden geschichteten Lichtes und den Einfluss des Magnetismus auf diese Phänomene untersucht. — R. Böttger (9) machte Mittheilung über die sehr verschiedene Leichtigkeit, mit welcher der Inductionsfunkenstrom in einigen Gasen unter gewöhnlichem Druck übergeht und beschrieb die dabei beobachteten Lichterscheinungen.

(1) Sill. Am. J. [2] XXXV, 110; Phil. Mag. [4] XXV, 240; Chem. News VII, 117; Dingl. pol. J. CLXIX, 47. — (2) Aus Cosmos XXI, 650. in Sill. Am. J. [2] XXXV, 413. — (3) Pogg. Ann. CXX, 623; J. pr. Chem. XC, 299. — (4) Lond. R. Soc. Proc. XII, 526; Phil. Mag. [4] XXVII, 143; Chem. Centr. 1864, 494. — (5) Würsburger naturwissenschaftl. Zeitschr. IV, 1. — (6) Compt. rend. LVII, 69, 141. — (7) Scheik. Onderz. III deel, tweede stuk, Onderz. 167. — (8) Compt. rend. LVI, 669; N. Arch. ph. nat. XVII, 53. — (9) Jahresber. des physik. Vereins zu Frankf. a. M. f. 1861-62, 71; J. pr. Chem. XC, 84; im Ausz. Bull. soc. chim. VI, 176.

A. W. Williamson (1) hat die Dynamik des galvanischen Stroms auf Grund der Bewegung der Atome erörtert. Dynamik des galvanischen Stroms.

Raoult (2) hat ein Verfahren beschrieben, um die Gesamtmenge der Wärme zu bestimmen, welche ein galvanischer Strom entwickelt. Er fand nach demselben den gesamten Wärmeeffect eines Daniell'schen Elementes A (Zink mit schwefels. Zink; Kupfer mit schwefels. Kupfer) nahezu demjenigen gleich, welcher der chemischen Action angehört. Bei Anwendung anderer Elemente B (Zink mit essiga. Zink; Blei mit essiga. Blei) und C (Kupfer mit salpeters. Kupfer; Silber mit salpeters. Silber) zeigte sich diese Uebereinstimmung nicht. Es betrugen für :

die Elemente	die chemischen Wärmeeinheiten	galvanischen
A	28564	28602
B	15691	12488
C	16402	7789

Becquerel d. ält. (3) hat in einer nur im Auszuge vorliegenden Abhandlung die electrochemische Zersetzung unlöslicher Substanzen besprochen. Er erinnert zunächst daran, daß es schon Davy gelungen war, durch sehr starke Ströme unter Mitwirkung von destillirtem Wasser und zwei Platin- oder Goldstreifen als Electroden aus unlöslichen Substanzen saure und basische (alkalische oder erdige) Bestandtheile auszuziehen und daß später Malaguti und Brogniart den Feldspath auf dieselbe Weise zerlegten. Er vermuthet, daß in diesen Versuchen die der Oberfläche der Substanzen durch Capillarität anhängende sehr dünne Flüssigkeitsschicht als Electrode wirkt und den schwachen electrolytischen Effect herbeiführt. Viel kräftigere Wirkungen erhält man nach Becquerel Electro-chemische Zersetzung unlöslicher Substanzen.

(1) Phil. Mag. [4] XXVI, 452. Vgl. auch Napier's kritische Bemerkungen Phil. Mag. [4] XXVII, 52, und Williamson's Entgegnung Phil. Mag. [4] XXVII, 353. — (2) Instit. 1863, 809; Compt. rend. LVII, 509; Phil. Mag. [4] XXVI, 522; Chem. Centr. 1864, 109. — (3) Compt. rend. LVI, 237; Instit. 1863, 41; Ann. Ch. Pharm. CXXVI, 298; Chem. Centr. 1863, 525.

Electro-  
chemische  
Zersetzung  
unlöslicher  
Substanzen.

schon mit Säulen von 10 bis 50 Elementen, wenn die Electroden mit der unlöslichen Substanz in Berührung sind. Die Zersetzung ist dann eine mittelbare und von dem im *status nascentis* abgeschiedenen Sauerstoff und Wasserstoff abhängig; sie muß demnach in ihrem Ergebnisse mit den Wirkungen übereinstimmen, welche dieselben Elemente auf andere Weise entbunden (bei der Zersetzung unorganischer und organischer Substanzen in der Natur) hervorrufen. — Läßt man einen Strom von mäßiger Stärke durch zwei Platinplatten in ein Gefäß mit destillirtem Wasser treten, in welchem, außer Berührung mit dem Platin, Stückchen von natürlichem Schwefel liegen, so entwickeln sich reiner Sauerstoff und Wasserstoff; berühren die Electroden den Schwefel, so erscheinen am positiven Pol Schwefelsäure, am negativen Schwefelwasserstoff oder (je nach dem Gehalt des Schwefels an Basen) Sulfhydrate. — Schwefelkohlenstoff in destillirtem Wasser giebt dagegen, auch wenn die Pole die Schicht desselben nicht berühren, Schwefelsäure und Kohlensäure am positiven, Schwefelwasserstoff und Kohlenwasserstoff am negativen Pol, weil, wie Becquerel annimmt, feine Theilchen desselben in Wasser suspendirt bleiben. — Ein ähnliches nach der Natur der Metalle verschiedenes Verhalten zeigen deren Schwefelverbindungen unter denselben Umständen. Schwefelquecksilber und Schwefelsilber werden, mit den Polen in Berührung, unter Bildung von Schwefelwasserstoff und Abscheidung der Metalle zersetzt; Schwefeleisen, Schwefelblei und andere gehen in basische Schwefelmetalle über; Kupferkies wird, besonders leicht, wenn das Wasser eine kleine Menge Alkali enthält, in Buntkupfererz verwandelt. Auch die unlöslichen schwefels., arsens. und kohlens. Salze werden leicht zersetzt. Becquerel erinnert noch an die Erzeugung mineralischer Verbindungen (1) durch längere

(1) Vgl. über Becquerel's frühere Untersuchungen Jahresber. f. 1861, 208 und die dort angegebene Literatur.

Einwirkung von Lösungen auf feste Substanzen und leitet dieselbe ebenfalls zum Theil von der Entstehung schwacher electrischer Ströme ab. Er erhielt beim Zusammenbringen von Quecksilberchlortür mit einem Kupferblech und destillirtem Wasser nach mehrjährigem Stehenlassen Kupferamalgam in wohlausgebildeten geraden rhombischen Prismen mit pyramidalen Zuspitzungen; das obere Ende des Kupferblechs bildete hierbei den positiven, das untere den negativen Pol. Auch Bleifolie (statt des Kupfers) gab bei derselben Behandlung krystallisirtes Bleiamalgam. — Becquerel bespricht dann noch das Verhalten der durch Dialyse dargestellten löslichen Oxyde (Eisenoxyd, Thonerde, Kieselsäure) gegen den electrischen Strom (von 10 Elementen), der aus ihrer Lösung gallertiges Oxyd auf dem negativen Pole abscheidet.

Electro-  
chemische  
Zersetzung  
unlöslicher  
Substanzen.



# Unorganische Chemie.

Allgemeines.  
Constitution  
von Säuren  
und Basen.

L. Playfair (1) hat Seine, von der üblichen typischen Betrachtungsweise abweichenden Ansichten über Constitution von Säuren, Basen und Salzen ausführlicher (2) dargelegt und an zahlreichen Beispielen erläutert. Die Verbindungen MO oder MR dem Typus HH zurechnend, wählt Playfair als weitere Normen die

	Atom	Molekül
Teroxyde . . . . .	$RO_2$	$R_2O_4$
Mangansäuretypus . . .	$MO_3$	$M_2O_6$
Salpetersäuretypus . . .	$RO_3$	$R_2O_{10}$
Peroxyde . . . . .	$MO_2$	$\begin{cases} M_2O_4 \\ RO_4 \end{cases}$
Tetroxyde . . . . .	$MO_4$	$M_2O_8$

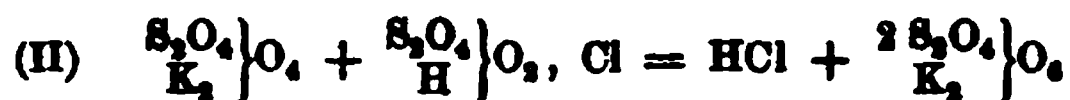
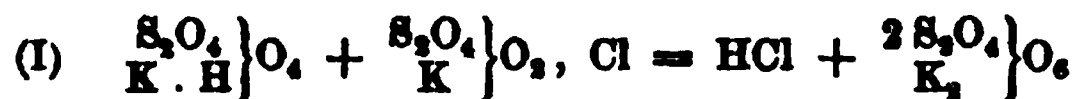
in welchen Formeln R Elemente der Stickstoffgruppe, M electropositive Metalle bezeichnet; die Sauerstoffatome drücken, als Repräsentanten der Verwandtschaftseinheiten, die dem Typus entsprechende Sättigungsstufe aus und können theilweise oder vollständig durch positive oder negative Radicale, durch Wasseratome (HO), durch Säureanhydride (A) oder durch Metalloxyde ( $B = MO$ ) ersetzt werden. Aus dem Typus der Teroxyde leiten sich auf

(1) Chem. Soc. J. [2] I, 274; im Auss. Chem. News VII, 233; Chem. Centr. 1864, 257. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1859, 121.

diese Weise ab : die Sesquioxyde  $M \begin{smallmatrix} O_2 \\ MO \end{smallmatrix}$  und indem an die Stelle des einfachen Radicals R ein zusammengesetztes  $RO_2$  tritt, die Pentoxyde  $RO_2, O_3$ . Von dem Molecül  $R_2O_6$  deriviren die Salze der Sesquioxyde  $M_2O_3, 3 A$ . Dem Typus der Peroxyde  $MO, O$  entsprechen die Verbindungen  $MO, A$  und  $MO, B$ , den Typen  $M_2O_3, O_3$  die Verbindungen  $M_2O_3, A_2$  und  $M_2O_3, B_2$ , den Typen  $M_2O_3, O$  die Verbindungen  $M_2O_3, A$  und  $M_2O_3, B$ . Von dem Natriumhyperoxyde  $NaO, O$  lassen sich z. B., je nachdem das zweite Sauerstoffatom durch  $NaO$ , durch  $HO$  oder ein Säureanhydrid ersetzt wird, das wasserfreie Natron  $NaO, NaO$ ; Natronhydrat  $NaO, HO$  und neutrale Natronsalze  $NaO, A$  ableiten. — Bezüglich der weiteren Ausführung müssen wir auf die Abhandlung verweisen.

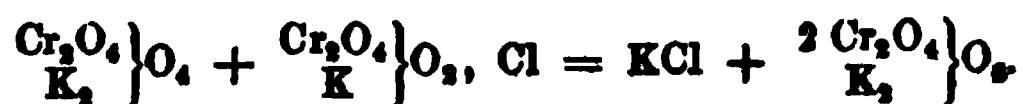
H. Schiff (1) hat im Anschluß an Seine Untersuchungen über Ditartrylsäure (vgl. Jahresber. f. 1862, 304) dargelegt, wie sich die Constitution einer Reihe von unorganischen Säuren und Salzen durch Annahme condensirter Radicale interpretiren läßt und wie diese Annahme in der Bildungsweise solcher Verbindungen eine Stütze findet. Das sogenannte wasserfreie saure schwefels. Kali entsteht z. B., nach Schiff, analog der Bildung von Diäthylenalkohol aus Glycolnatrium und Aethylenchlorhydrat, beim Zusammenschmelzen von gewöhnlichem saurem schwefels. Kali mit schwefels. Chlorkalium (I) und bei der Einwirkung von Chlorschwefelsäurehydrat auf neutrales schwefels. Kali (II), nach den Gleichungen :

Säuren mit  
condensirten  
Radicalem.



(1) Ann. Ch. Pharm. CXXVI, 167; Chem. Centr. 1868, 785.

Zweifach-chroms. Kali. entsteht sogleich beim Vermischen der wässerigen Lösung des neutralen Salzes mit der salzs. des chroms. Chlorkaliums (Salz von Pelouze) nach der Gleichung :



Bezüglich der auf Grund solcher Betrachtungen versuchten und gelungenen Darstellung von chromschwefels. Kali vgl. bei Chromsäure.

Affinität von  
Basen und  
Säuren.

Es ist hier nachträglich über eine von J. Löwenthal und E. Lenssen (1) im Jahre 1862 veröffentlichte Untersuchung zu berichten, welche die Beantwortung der Frage, inwiefern die Affinität der Säuren durch verschiedene Basen befriedigt und wie sie durch neutrale Salze modificirt wird, zum Gegenstand hat. — Als Maß für die Verwandtschaft der Säuren (ihre „Acidität“) benutzten Löwenthal und Lenssen die umwandelnde Wirkung derselben auf Rohrzucker; die Richtigkeit der so erhaltenen Resultate controlirten sie für Wasserstoffsäuren durch Parallelversuche mit Hyperoxyden. Zunächst prüften Sie das Verhalten des Rohrzuckers zu Säuren und die Abhängigkeit des Ganges der Verwandlung in Invertzucker von der Dauer der Einwirkung, von der Temperatur, dem Verhältniß der Säure und der Concentration der Lösung. Wir können aus den hierauf bezüglichen eingehenden Erörterungen, auf die wir im Uebrigen verweisen müssen, nur anführen, daß beim Erwärmen von Rohrzucker mit verdünnter Schwefelsäure die Bildung gefärbter Nebenproducte nicht zu vermeiden ist, daß in der Kälte dagegen, genügende Dauer der Einwirkung vorausgesetzt, die Umwandlung selbst bei großer Verdünnung vollständig und ohne die geringste Färbung stattfindet; daß von den unorganischen einbasischen Säuren

(1) J. pr. Chem. LXXXV, 321, 401.

diejenigen mit dem kleinsten Aequivalentgewicht die intensivste (schnellste) Wirkung zeigen, d. h. daß gleiche Aequivalente einbasischer Säuren auf Rohrzucker völlig identische Wirkung üben; ferner, daß neutrale Monoxydsalze einbasischer Säuren, selbst solche von entschieden saurer Reaction, den Rohrzucker nicht verändern. — Löwen-<sup>Auswirkung von Basen und Säuren.</sup>thal und Lenssen ließen nun einerseits bestimmte Mengen von Rohrzucker und Säure, andererseits Rohrzucker, freie Säure und die entsprechenden Salze unter ganz gleichen Umständen in wässriger Lösung und in der Kälte auf einander einwirken und verglichen die Mengen von umgewandeltem Zucker, die hierbei in gleichen Zeiträumen gebildet wurden (die Bestimmung des Zuckers geschah volumetrisch mit alkalischer Kupferlösung). Die Ergebnisse sind folgende: Bei einbasischen Säuren steigern die entsprechenden Salze die Wirkung (verglichen wurden Salzsäure einerseits, mit Salzsäure und Chlormetallen andererseits; Jodwasserstoff mit Jodwasserstoff und Jodmetallen; Salpetersäure mit Salpetersäure und salpeters. Salzen, Chlorsäure mit Chlorsäure und chlors. Salzen). Merklich wird dieser Einfluß erst bei einem gewissen Verhältniß des Salzes zur Säure (auf 2 Aequivalente Salzsäure müssen z. B. mehr als 5 Aeq. Chlorcalcium zugegen sein); er steigt mit der Menge des Salzes, ohne dieser proportional zu sein, er sinkt beim Erhitzen und verschwindet bei längerer Dauer des Contacts. Die Natur der Base ist dabei ebenso von Einfluß wie die der Säure: Brombaryum wirkt intensiver auf Bromwasserstoff, als Chlorbaryum auf Chlorwasserstoff, ebenso Jodkalium intensiver auf Jodwasserstoff, als Chlorkalium auf Chlorwasserstoff; bezüglich der Basen ergab sich ein durchgreifendes Verhältniß nicht: Chlorbaryum zeigte stärkere Wirkung auf Salzsäure, als Chlorstrontium und Chlorcalcium, eine schwächere als Chlormangan. — Im Wesentlichen, obgleich mit weniger bestimmtem Resultate, haben Löwen-<sup>Auswirkung von Basen und Säuren.</sup>thal und Lenssen dieses Verhalten bestätigt



Affinität von  
Basen und  
Säuren.

gefunden bei Versuchen, in welchen Sie Salzsäure für sich und bei Gegenwart von Chlormetallen, Bromwasserstoff für sich und bei Gegenwart von Brommetallen auf Hyperoxyde (Bleihyperoxyd, Nickelhyperoxyd und Wismuthsäure) einwirken ließen und in der klar abgegossenen Lösung das freigewordene Chlor (Brom) bestimmten. Es ergab sich hierbei zugleich, daß die Wirkung der Hyperoxyde auf die Wasserstoffsäuren eine verschiedene ist: verdünnte Salzsäure wird davon nicht angegriffen (auf Zusatz von Chlormetallen entwickelt sich dann reichlich Chlor), Jodwasserstoff wird bei jeder Verdünnung vollständig zersetzt; bei der Digestion von Nickelhyperoxyd mit Bromwasserstoffsäure wird eine größere Menge von Brom ausgeschieden als diejenige, welche dem unter ganz gleichen Umständen entbundenen Chlor äquivalent ist (hierbei scheint mehr die Innigkeit der Verbindung als ihre Affinität in Betracht zu kommen). — Löwenthal und Lenssen haben übrigens diese eigenthümliche Wirkung der Monoxydsalze auch für Salze verschiedener Säuren, einer und derselben Säure gegenüber, constatirt. — Die Sesquioxydsalze einbasischer Säuren verändern in ihrer wässerigen Lösung den Zucker zum Theil schon für sich: Eisenchlorid erzeugt beträchtliche Mengen von Invertzucker, Chloraluminium nur Spuren; die salzs. Lösung der arsenigen Säure (letztere zählen Löwenthal und Lenssen zu den Sesquioxyden) verhält sich wie reine Salzsäure; auch die Borsäure (welche Sie ebenfalls hier anführen) hebt nur einen Theil der Acidität der Salzsäure auf; die Wirkung nimmt mit der Verdünnung zu, sie verringert sich bei Zusatz von Säure. — Die Salze der Basen von der Formel  $RO_2$  (Zinnsäure und Metazinnsäure, in Salzsäure gelöst, wurden geprüft) üben dieselbe Wirkung wie die entsprechende Menge der Säuren im freien Zustand. — Die allgemeinen Folgerungen, zu welchen Löwenthal und Lenssen bezüglich der einbasischen Säuren (A) kommen, sind: 1) In den neutralen Salzen  $RO, A$

ist die Acidität der Säure völlig aufgehoben. 2) Die eigenthümliche Wirkung dieser Salze auf einbasische Säuren ist nicht aus der Bildung von Doppelsalzen oder aus der Bindung von Krystallwasser zu erklären; die Auflösung selbst ist vielmehr als eine Affinitätserscheinung zu betrachten, in Folge welcher den Säuren Wasser entzogen wird. 3) Die neutralen Sesquioxysalze  $R_2O_3, 3A$  besitzen nach der Natur der Base mehr oder weniger Acidität; die Beständigkeit dieser Salze wird durch die Masswirkung freier Säuren erhöht, durch die des Wassers verringert. 4) Basen von der Formel  $RO$ , sättigen die Säuren nicht. — Bei mehrbasischen Säuren (schweflige Säure, Schwefelsäure und Phosphorsäure wurden geprüft) wird die Acidität (erschlossen aus der Einwirkung auf Zucker) durch die Gegenwart ihrer neutralen Salze verringert, unabhängig von der Dauer des Contacts und der Temperatur, und zwar erstreckt sich dieses Abstumpfungsvermögen der Salze auf die ganze Menge der vorhandenen freien Säure. Am stärksten tritt dasselbe bei Monoxysalzen hervor, schwächer bei Sesquioxysalzen; zweisäurige Basen wurden wegen der Unlöslichkeit ihrer Verbindungen mit mehrbasischen Säuren nicht untersucht. Ein Zusammenhang zwischen der Acidität der mehrbasischen Säuren und ihrem Aequivalent hat sich übrigens nicht ergeben.

Affinität von  
Basen und  
Säuren.

Vernon Harcourt (1) hat besprochen, daß bei der Oxydation des Zinnchlorürs durch Uebermangansäure in saurer Lösung der absorbirte Sauerstoff innerhalb gewisser Grenzen activ wird, was bei der Oxydation durch Jod, Eisenchlorid oder schwefels. Kupferoxyd nicht stattfindet. Er fand, daß im erstgenannten Fall der im zugesetzten Wasser gelöste Sauerstoff vollständig inducirt

Sauerstoff,  
activer und  
inactiver.

(1) Rep. Br. Assoc. 1861, Notices and Abstracts 43. Vgl. auch Jahrbuch. f. 1859, 633; f. 1860, 56; f. 1862, 38.

Activer und  
inactiver  
Sauerstoff.

wird, wenn derselbe etwa  $\frac{1}{3}$  der ganzen zur Oxydation des Zinnoxyduls erforderlichen Menge beträgt; bei grösserem Wasserzusatz wird die Induction schwächer; sie hat ihre Grenze erreicht, wenn die durch den gelösten Sauerstoff und die durch Uebermangansäure oxydirten Mengen von Zinnoxydul sich annähernd wie 2 zu 3 verhalten.

Ausgedehnte Untersuchungen über inducirte Sauerstoffübertragung hat F. Kefler mitgetheilt (1). Er bezeichnet mit dieser Benennung die Fälle, in welchen die Oxydation eines Körpers A durch einen zweiten B auch die Oxydation eines dritten Körpers C durch einen vierten D veranlasst, welche beide letzteren für sich nur schwierig oder gar nicht auf einander einwirken. Als geeignet, diese Wirkungsweise in ihrer Allgemeinheit darzulegen, bespricht Kefler das Verhalten einer weinsäurehaltigen Lösung von Eisenoxydulsalz oder Ferrocyankalium gegen Chromsäure. Wenn eine solche Mischung scheinbar vollständig oxydirt wurde, so zeigt sie schon nach ganz kurzer Zeit wieder einen Gehalt an Eisenoxydul oder Ferrocyankalium, obschon Weinsäure für sich Eisenoxydsalze oder Ferridcyankalium nur in starkem Lichte und sehr allmählig reducirt. Die Oxydation des Eisenoxyduls hat demnach die Weinsäure in einen leichter oxydirbaren Körper verwandelt. In derselben Weise giebt eine Lösung, welche arsenige Säure, Weinsäure, Eisenchlorid und Schwefelsäure enthält, nicht für sich, aber sogleich nach Zusatz von Chromsäure, mit Ferridcyankalium die Reaction des Eisenoxyduls, sofern die Oxydation der arsenigen Säure durch Chromsäure auch die Oxydation der Weinsäure durch Eisenoxyd herbeiführt. — *Inducirte Oxydation* nennt Kefler den Vorgang dann, wenn das Oxydationsmittel für zwei oxydirbare Körper dasselbe ist; *inducirte Reduction*, wenn ein oxydir-

(1) Pogg. Ann. CXIX, 218; im Ausz. Chem. Centr. 1868, 519.

barer Körper auf zwei oxydirende einwirkt. — In der vorliegenden Abhandlung bespricht Er insbesondere die inducirte Oxydation der Weinsäure, des Manganoxyduls und des Chlorwasserstoffs unter dem Einfluß verschiedener Combinationen und in Bezug auf die Abhängigkeit des Vorgangs von der Menge dieser Körper; von der Concentration und dem Säuregehalt der Lösung; ferner die inducirte Reduction des Sauerstoffs durch die Combinationen Antimonoxyd-Chromsäure und Antimonoxyd-Uebermangansäure. Wir heben noch hervor, daß nach Kessler auch bei der Einwirkung der Uebermangansäure auf Eisenoxydul oder Oxalsäure eine ephemere inducirte Oxydation des Manganoxyduls stattfindet, welche im Endresultat nur deshalb nicht bemerklich wird, weil Eisenoxydul und Oxalsäure das gebildete Oxyd wieder reduciren. — Bezüglich der aus zahlreichen Versuchsreihen hervorgegangenen Einzelresultate der Untersuchung müssen wir auf die Abhandlung selbst hinweisen, in welcher auch eine Zusammenstellung aller bis jetzt bekannten Fälle von inducirter Oxydation und Reduction gegeben ist.

Activer und  
inactiver  
Sauerstoff.

T. L. Phipson (1) ist der Ansicht, daß bei allen Zersetzungsprocessen, welche der Gährung, Fäulniß und Verwesung zugerechnet werden, die erste Phase in der Ozonisirung des vorhandenen Sauerstoffs besteht und daß die Oxydation eines oder mehrerer Bestandtheile der zu zersetzenden Verbindung durch Ozon während der ganzen Dauer der Umsetzung für den Verlauf dieser letzteren wesentlich ist. Phipson bestätigt die von Schönbein (2) beobachtete Bildung von Ozon beim Contacte des Saftes von Pilzen mit der Luft; Er fand, daß auch an frischen Schnittflächen von Aepfeln, wenn dieselben der Luft ausgesetzt sind, die Bildung von Ozon mit der Oxydation Hand in Hand geht und von der Gegenwart

Ozon.

(1) Chem. News VIII, 103. — (2) Jahresber. f. 1856, 266.

Osen. des eiweißartigen Fermentes abhängig ist; sie findet nicht statt, wenn das Ferment durch Siedehitze verändert wurde. — Daraus, daß mit Wasser zerriebene Stärke mit faulem Fleisch und Luft in Berührung Ameisensäure, Essigsäure und Milchsäure bildete, folgert Phipson die Analogie der Vorgänge bei der Gährung im Allgemeinen mit Oxydationsprocessen. Die hierfür noch weiter angeführten Belege: Bildung von Bernsteinsäure aus Aepfelsäure; (angebliche) Identität der Producte, welche aus Amygdalin durch Emulsin und durch Oxydation erhalten werden, sind wohl nicht ganz glücklich gewählt. Bezüglich der weiteren Entwicklung der Ansicht, daß das Rosten des Eisens, die Verwandlung des venösen Blutes in arterielles sowie Gährung, Fäulniß und Verwesung gleichartige Vorgänge und der Oxydation des Zinks durch verdünnte Schwefelsäure analog sind, auf die Abhandlung verweisend, führen wir noch an, daß nach Phipson die gährungs- und fäulnißwidrigen Substanzen entweder in der Weise wirken, daß sie das Ferment alteriren (Tannin, Mineralsäuren), oder dadurch, daß sie (wie Phenylalkohol, Terpentinöl) den Sauerstoff in das positive Antozon umwandeln.

G. Meißner (1) hat die Ergebnisse Seiner Untersuchungen über activen Sauerstoff im Zusammenhang mit Seinen Ansichten über einige sich anschließende Gegenstände dargelegt. Indem wir selbstverständlich darauf verzichten müssen, den Inhalt der citirten an Beobachtungen und Gesichtspunkten reichen Schrift hier im Einzelnen zu reproduciren, können wir nur die auf Ozon und Antozon bezüglichen Resultate in kurzem Auszuge wiedergeben. — Meißner erzeugte die zu Seinen Versuchen erforderliche ozonisirte Luft, wie v. Babo (s. S. 131 ff.), durch die

(1) In Seiner Schrift: Untersuchungen über den Sauerstoff, Hannover 1868.

Einwirkung stiller electrischer Entladungen; auch bezüglich der Entwicklung des Sauerstoffs, der Einrichtung der Trockenapparate, der Ozonisationsröhren u. s. w. folgte Er im Wesentlichen den Angaben jenes Forschers. — Er beobachtete zunächst, daß electrisirte Luft, wenn sie wohlgetrocknet in luftfreies oder lufthaltendes Wasser geleitet wird, beim Austritt aus demselben einen mehr oder weniger dichten Nebel bildet; derselbe Nebel entsteht auch dann, wenn die electrisirte Luft in die feuchte Atmosphäre ausströmt. Es ist für die Bildung desselben im Wesentlichen ohne Einfluß, ob Luft oder ob reiner Sauerstoff electrisirt wurde; auch entsteht er sowohl mit dem ozonfreien, wie mit dem ozonhaltigen Gase, in letzterem Falle jedoch schwieriger und in geringer Menge. Da überdies andere Gase, wie reiner Wasserstoff und Stickstoff, unter denselben Bedingungen nach dem Electrisiren keine Nebel bilden, so muß die Erscheinung derselben von der Gegenwart des Sauerstoffs, und zwar einer vom Ozon verschiedenen Modification desselben abhängig sein. Durch den Contact mit trocknenden Substanzen, concentr. Schwefelsäure, Chlorcalcium und selbst mit concentrirten Salzlösungen können die Nebel zum Verschwinden gebracht werden, sie bilden sich dann bei Zutritt von Wasserdampf auf's neue. Uebrigens geht diese nebelbildende Eigenschaft der electrisirten trockenen Luft nach einiger Zeit eben so verloren, wie die Nebel selbst in einem verschlossenen Gefäße allmählig unter Ablagerung von Wasser verschwinden und dann durch Wasserdampf nicht mehr regenerirt werden können. Ozonhaltiges feuchtes Gas verändert sich schneller als ozonfreies; das trockene Gas bewahrt dagegen seine Eigenthümlichkeit länger, wenn das Ozon nicht vorläufig entfernt wurde. Meißner führt durch zahlreiche controlirende (qualitative) Versuche den Beweis, daß die Eigenschaft, in Berührung mit Wasserdampf Nebel zu erzeugen, dem Antozon (welches Er im ersten Theil der Schrift *Atmizon* nennt) zukommt. Electrisirte Luft enthält dem-

Ozon. nach Ozon (den durch Jodkalium oder Pyrogallussäure absorbirbaren Bestandtheil) und Antozon (das durch diese Reagentien nicht absorbirt wird). Meissner fand das durch Electrisiren des Sauerstoffs erhaltene Antozon identisch mit dem aus Baryumhyperoxyd (1) dargestellten; es vereinigt sich, wenn frisch erzeugt und in trockenem Zustande in Wasser eingeleitet, theilweise mit diesem zu Wasserstoffhyperoxyd. Letzteres betrachtet Meissner als eine chemische Verbindung von Antozon mit Wasser, die Nebel dagegen als ein physikalisches Aggregat von Antozon und Wasserdampf, in welchem die chemische Verwandtschaft des Antozons zu Wasser sehr geschwächt oder aufgehoben ist; das freiwillige Verschwinden der Nebel leitet Er von dem Uebergang des Antozons in einen indifferenten Zustand ab (Abklingen des Antozons); bei Gegenwart von Ozon wird hierbei, indem dieses in entsprechender Menge auf das abklingende Antozon reagirt, gewöhnlicher Sauerstoff gebildet. — Meissner adoptirt hiernach Schönbein's (2), Clausius' (3) und de la Rive's (4) Ansicht über die Beziehungen zwischen den beiden Modificationen des Sauerstoffs und formulirt dieselbe bestimmter in folgender Weise: Der gewöhnliche Sauerstoff bildet ein aus zwei Atomen bestehendes Molecül, das sich durch electriche Erregung in negativ electriche Ozon und positiv electriche Antozon spaltet. Es erfolgt diese Spaltung (Polarisation) ebensowohl bei dem Ueberspringen electriche Funken aus Platinspitzen, wie unter dem Einfluß stiller Entladungen (Meissner giebt an, daß sowohl durch positive als durch negative Electricität gleichzeitig Ozon und Antozon gebildet werden. Vgl. unten v. Babo); sie tritt auch bei allen Oxydationsprocessen (5) und bei den Verbrennungen in Sauerstoff

(1) Jahresber. f. 1861, 96. — (2) Jahresber. f. 1859, 62. —  
 (3) Jahresber. f. 1858, 61. — (4) Ebendasselbst. — (5) Vgl. auch Jahresber. f. 1859, 63.

ein. Insofern in den zuletzt genannten Fällen das Ozon zum Theil oder vollständig in das gebildete Oxyd eingeht, wird vorwiegend oder ausschließlich freies Antozon (oder Wasserstoffhyperoxyd) wahrgenommen. Im Tabaks- oder Pulverrauch, im Rauch aus Kaminen und im Höhenrauch sind Antozonnebel der qualmbildende Bestandtheil; die beigemengten flüchtigen und die suspendirten festen Substanzen lassen sich durch Absorptionsmittel entfernen, während der Nebel kürzere oder längere Zeit erhalten bleibt. — Meißner bespricht dann eingehend die oxydirenden Wirkungen des Ozons und Antozons; Er ist der Ansicht, daß die Bildung der Oxydationsproducte des Stickstoffs (und die des salpetrigs. Ammoniaks) keineswegs ein so allgemeiner Vorgang ist, wie Schönbein (1) und Böttger annehmen. Wenn Ozon und Antozon bei Abwesenheit anderer oxydirbarer Substanzen gleichzeitig auf feuchten Stickstoff einwirken, so vereinigen sie sich unter günstigen Umständen, besonders leicht unter dem Einfluß der Wärme, mit demselben zu Untersalpetersäure (diese wird z. B. beim Electrisiren von feuchter Luft durch Platinspitzen so reichlich gebildet, daß das freie Ozon und Antozon völlig verschwinden können); wenn dagegen andere oxydirbare Stoffe zugegen sind, so werden vorzugsweise diese durch das Ozon oxydirt, der Stickstoff bleibt in diesem Falle unverbunden, während in Berührung mit Wasser erhebliche Mengen von Wasserstoffhyperoxyd entstehen können. Meißner fand insbesondere, daß die Nebel, welche sich bei der langsamen Verbrennung des Phosphors bilden, Antozonnebel und nicht salpetrigs. Ammoniak sind (der größere Theil des Ozons werde vom Phosphor gebunden und deshalb nur wenig Untersalpetersäure gebildet); in einem befeuchteten Schwamme, der einer Ozonatmosphäre ausgesetzt wird, entsteht nur Jod-

(1) Jahresber. f. 1861, 153, 156; f. 1862, 94 ff.



**Ozon.** säure (aus dem Jodgehalt des Schwamms) und auch bei der Verbrennung des Wasserstoffs in atmosphärischer Luft wird nicht salpetrigs. Ammoniak sondern Wasserstoffhyperoxyd gebildet.

Bezüglich des gegenseitigen Verhaltens von Ozon und Antozon fand Meißner Folgendes. Eine wässrige Lösung von Ozon (1) zeigt in einigen Fällen eine reducirende, der des Wasserstoffhyperoxydes entgegengesetzte Wirkung: sie hindert die Abscheidung des Jods aus Jodkalium durch Wasserstoffhyperoxyd und verdünnte Säuren, sowie durch salpetrigs. oder jods. Kali mit Säuren (nicht aber oder nur in geringem Grade die durch Wasserstoffhyperoxyd und schwefels. Eisenoxydul), sie führt bereits ausgeschiedenes Jod in Jodwasserstoff über. — Wie das Wasserstoffhyperoxyd sich mit den Hyperoxyden der schweren Metalle (Ozonide Schönbein's) in bekannter Weise umsetzt, so tritt auch beim Schütteln von Ozonwasser mit Antozoniden (Baryumhyperoxyd) eine heftige Entwicklung von gewöhnlichem Sauerstoff ein, wonach das Filtrat die Reactionen des Ozons nicht mehr zeigt. Ozonwasser ( $\text{HO} + \ominus$ ) und Wasserstoffhyperoxyd ( $\text{HO} + \oplus$ ) zersetzen sich dagegen auffallender Weise nicht, sie heben jedoch gegenseitig ihre Wirkung in äquivalenten Mengen auf. — Fällt man aus frisch bereiteter sogenannter phosphatischer Säure durch genaues Neutralisiren mit Kalk oder Barytwasser die Säuren des Phosphors aus, so enthält das Filtrat neben sehr wenig salpeters. Salz noch Ozon und überwiegend Wasserstoffhyperoxyd und wirkt auf Jodkalium in einigen Fällen ähnlich wie reines Ozon-

(1) Dieses „Ozonwasser“ wird erhalten, indem man eine große Flasche, welche durch Phosphor ozonisirte Luft enthält, wiederholt mit destillirtem Wasser ausspült, bis das Spülwasser die Reactionen der Säuren des Phosphors nicht mehr zeigt und dann die Flasche, nach Eingießen von wenig Wasser, verschlossen einige Stunden sich selbst überläßt.

wasser, in anderen wenigstens viel schwächer als der Gehalt an Wasserstoffhyperoxyd erwarten läßt. Schüttelt man diese Lösung mit Bleihyperoxyd, so wird das Wasserstoffhyperoxyd zerstört, während der Ozongehalt unverändert bleibt; umgekehrt verliert sie in Berührung mit Baryumhyperoxyd nur ihren Ozongehalt; in beiden Fällen wird durch Verbindung von Ozon und Antozon entstandener gewöhnlicher Sauerstoff entwickelt.

Ozon.

Da die Antozonnebel leicht entstehen, Wasserstoffhyperoxyd aber nur unter günstigen Bedingungen (Berührung des ganz frischen und trockenen Antozons mit flüssigem Wasser) gebildet wird, so müssen erstere in der Natur eine beständig vorkommende Erscheinung sein. Meißner knüpft hieran Betrachtungen über das Vorkommen von Ozon und Antozon in der Atmosphäre; Er erörtert, daß die Wolken wahrscheinlich selbst Antozonnebel sind, zu welchen der Wasserdampf der Atmosphäre und die bei den Oxydationsprocessen an der Erdoberfläche fortwährend stattfindende Production von Antozon die Elemente liefern. — Wir müssen bezüglich dieser Betrachtungen sowohl als bezüglich der Ansichten, welche Meißner über den Vorgang bei der Electrolyse und über die Beziehungen zwischen der Stellung der Körper in der electrischen Spannungsreihe und ihrer Verwandtschaft zu Sauerstoff darlegt, auf die Schrift selbst verweisen, in deren Einleitung auch eine Zusammenstellung der wesentlichsten Momente aus der Geschichte der Forschungen über Ozon gegeben ist.

Ausgedehnte experimentale Untersuchungen über die Zusammensetzung des Ozons und die Bedingungen für dessen Bildung unter dem Einfluß stiller electrischer Entladungen hat v. Babo (1) veröffentlicht. Wir müssen

(1) Ann. Ch. Pharm., Suppl. II, 265; im Auss. Bull. soc. chim. VI, 340.

Ozon. uns hinsichtlich der von diesem Forscher befolgten Methoden sowie hinsichtlich der von ihm angewandten sehr sinnreich construirten Apparate auf die Angabe beschränken, daß der zu den Versuchen erforderliche Sauerstoff aus einer Mischung von chlors. Kali (20 Th.), Chlornatrium (10 Th.) und Mangansuperoxyd (1 Th.) entwickelt, durch concentrirte Schwefelsäure, Natronkalk, gepulvertes Zink und wasserfreie Phosphorsäure vollständig von Wasser und Chlor befreit und in eine Röhre geleitet wurde, in welcher Electricität von starker Spannung durch eingeschmolzene Platindrähte, die mit den Polen eines Ruhmkorff'schen Apparates verbunden waren und sich im Innern der Röhre in eine grössere Zahl feiner, in Glasröhren eingeschmolzener Drähte von besonderer Anordnung endigten, ohne Funken übergieng. Das conisch geschliffene Ende dieser Ozonisationsröhre war luftdicht (Kork und Caoutchouc wurden vermieden) mit dem Apparat verbunden, in welchem die Absorption des Ozons stattfand. Bei Versuchen mit Electricität von stärkerer Spannung wurde diese Ozonisationsröhre durch eine seitlich tubulirte Glasröhre von 1 Meter Länge ersetzt, in welcher ein engeres, innen versilbertes Glasrohr mittelst eines mit Colophonium und Wachs überkitteten Korkes befestigt war. Die äussere Röhre wurde in der, dem Silberbeleg der inneren entsprechenden Länge mit Stanniol überzogen und beide Belege mit den Polen eines grossen Ruhmkorff'schen Apparates verbunden; das durch die seitliche Tubulatur zugeleitete Gas war so, während es sich durch den Raum zwischen den beiden Röhren bewegte, der Einwirkung der Electricität ausgesetzt. — v. Babo unterwarf zunächst die Ansicht, wonach Ozon als eine Wasserstoffverbindung des Sauerstoffs betrachtet wird, einer nochmaligen Prüfung. Es ergab der ozonhaltige Sauerstoff beim Durchgang durch ein gewogenes System von Röhren, welche Jodkaliumlösung, festes Jodkalium und concentrirte Schwefelsäure enthielten, eine Gewichtszunahme

desselben, die annähernd übereinstimmte mit jener, welche sich aus dem abgeschiedenen, nach Zusatz von Salzsäure volumetrisch bestimmten Jod unter der Voraussetzung berechnet, daß 1 Aeq. Jod einem Aeq. Ozonsauerstoff entspricht. Für die etwas zu niedrigen Werthe des freigewordenen Jods wurde der Grund in der Beobachtung gefunden, daß Ozon beim Ueberleiten über Jod eine Spur desselben als Ozonjod fortführt, welches selbst durch zwei Fuß lange Schwefelsäureröhren nicht zurückgehalten wird. Als andererseits das System von Absorptionsröhren durch eine Glasröhre von 1 Meter Länge ersetzt wurde, welche nach dem von Baumert beschriebenen Verfahren im Innern theilweise mit einem Hauch von wasserfreier Phosphorsäure überzogen war, so zeigte sich beim Durchstreichen von 5 bis 6 Litern ozonisirten Sauerstoffs, während der der Ozonisationsröhre zunächst liegende Theil zum schwachen Glühen erhitzt wurde, keine Veränderung der Phosphorsäure. — Da überdies bei allen Versuchen die Ozonbildung um so reichlicher stattfand, je sorgfältiger der angewandte Sauerstoff getrocknet war, so bleibt kein weiterer Zweifel, daß das auf diesem Wege dargestellte Ozon keinen Wasserstoff enthält (1). — Bezüglich der Bildung des Ozons ergab sich, daß dieselbe in gleicher Weise bei Temperaturen zwischen  $-19^{\circ}$  und  $+95^{\circ}$  stattfindet, oberhalb der letzteren Temperaturgrenze schwächer wird und bei  $130^{\circ}$  nur noch spurweise erfolgt. Verstärkter Druck zeigte keinen wesentlichen Einfluß, die Ozonisation nahm selbst bei doppeltem Druck nur unerheblich zu; bei schwächerem Druck nahm sie allmähig ab und sank endlich fast auf Null, wenn die Verdünnung so weit getrieben war, daß die Electricität ohne Wider-

(1) Dasselbe Resultat hatten übrigens schon die Versuche von de la Rive (Berzel. Jahresber. XXVI, 62); Marchand (Pogg. Ann. LXVII, 143; Pharm. Centr. 1846, 99); Fremy u. Becquerel (Jahresber. f. 1852, 302); und Baumert (Jahresber. f. 1853, 313) ergeben.

Ozon. stand überströmte. Auch bei Verstärkung der electricischen Spannung durch Vermehrung der Elemente konnte ein gewisses Maximum der Ozonisation nicht überschritten werden; sie nahm dagegen zu, wenn der Zwischenraum zwischen den beiden belegten Röhren des Ozonisationsapparates mit platinirtem Asbest ausgefüllt wurde; Chromoxyd oder Platinschwamm zeigten diese Wirkung nicht. (Die hier besprochenen Versuche wurden sowohl mit Luft als mit Sauerstoff ausgeführt und letzterer hierzu, um eine möglichst gleichförmige und leicht zu regulirende Entwicklung zu erhalten, aus einer Mischung von Eisenoxyd (3 Th.), chlora. Kali (2 Th.) und Kochsalz (2 Th.) dargestellt). — Dafs bei der Ozonisation eine Contraction stattfindet, constatirte v. Babo mittelst eines von Ihm als Differentialozonometers bezeichneten Apparates, der jedoch eine exacte Bestimmung der Gröfse derselben nicht erlaubte (vgl. S. 137 ff.). Es ergab sich hierbei, dafs ozonhaltiger Sauerstoff sich Wochenlang unzersetzt über concentrirter Schwefelsäure aufbewahren läfst. — v. Babo überzeugte sich ferner davon, dafs Sauerstoff vollständig in Ozon verwandelt werden kann, wenn dieses im Mafse seiner Bildung absorbirt wird (1). — Versuche, das Ozon durch gleichzeitige Anwendung eines Drucks von  $3\frac{1}{2}$  Atmosphären und einer Kälte von  $-40^{\circ}$  zu verflüssigen, ergaben ein negatives Resultat. — Bestiglich der Frage, ob durch den electricischen Strom auch s. g. Antozon erzeugt wird, fand v. Babo, dafs der Ozongehalt sich vollkommen gleich blieb, mochte die Ozonisation durch positive oder negative oder abwechselnd durch beide bewirkt sein, was nach Seiner Ansicht die Erzeugung zweier entgegengesetzten activen Modificationen des Sauerstoffs unter diesen Umständen ausschließt. Ozonisirte Luft zeigte keine Verminderung ihres Ozongehaltes, wenn sie durch

(1) Vgl. Jahresber. f. 1852, 303; f. 1861, 100.

eine Lösung von Uebermangansäure geleitet wurde, während eine solche sogleich eintrat, wenn die Luft vorher mit oxydirbaren Substanzen in Berührung kam, die die Bildung von Wasserstoffhyperoxyd veranlassen. Stickstofffreier ozonhaltiger Sauerstoff bildet mit Wasser weder Wasserstoffhyperoxyd noch eine Spur von Nebeln; Nebel mit den Reactionen des Antozons entstehen aber immer bei Gegenwart von Stickstoff oder oxydirbaren Substanzen. v. Babo vermuthet, daß diese Nebel in den meisten Fällen aus Wasserstoffhyperoxyd bestehen, dessen Bildung durch Ozon ebensowohl mit tropfbarflüssigem Wasser als mit gasförmigem erfolgen könne; das Verschwinden der Nebel erklärt Er durch allmäligen Niederschlag oder durch Zersetzung des Wasserstoffhyperoxydes. Er giebt zuletzt noch an, daß auch bei genügend langem Hindurchleiten von Ozon durch Aether Wasserstoffhyperoxyd gebildet wird und daß die bei der Zerstörung des Ozons entstehenden Nebel in einigen Fällen kein Wasserstoffhyperoxyd enthalten; in denjenigen, welche bei energischer Zersetzung des Baryumhyperoxydes durch concentrirte Schwefelsäure auftreten, finde sich eine feste Barytverbindung, wahrscheinlich Baryumhyperoxyd.

J. L. Soret (1) hat Seine frühere Angabe (2), wonach bei der electrolytischen Zersetzung des Wassers mit sinkender Temperatur der Ozongehalt des abgeschiedenen Sauerstoffs steigt, durch weitere Mittheilungen vervollständigt. Er erhielt, indem Er verdünnte Schwefelsäure (1 Vol. concentr. Säure und 5 Vol. Wasser) in einem Apparate zersetzte, in welchem feine Drähte von Platin-Iridiumlegirung die Electroden bildeten und worin die an beiden

Ozon.

(1) Compt. rend. LVI, 390; Instit. 1863, 92; N. Arch. ph. nat. XVI, 208; Phil. Mag. [4] XXV, 208; Ann. Ch. Pharm. CXXVII, 88; Pogg. Ann. CXVIII, 628; J. pr. Chem. XC, 216; Zeitschr. Chem. Pharm. 1863, 184; im Ausz. Bull. soc. chim. V, 258. — (2) Jahresber. f. 1864, 257.

**Ozon.** Polen auftretenden Gase gesondert gesammelt würden, mit einer Batterie von zwölf Bunsen'schen Elementen bei der Abkühlung auf 5° bis 6° ein Verhältniß von 1 Th. Ozon auf 100 Th. entwickelten Sauerstoffs (unter der Annahme, daß 1 Aeq. Jod, welches beim Einleiten des Gases in Jodkaliumlösung abgeschieden wird, 1 Aeq. Ozon, als allotrope Modification des Sauerstoffs betrachtet, entspricht); der Ozongehalt stieg über zwei pC., wenn der Apparat mit einer Mischung von Eis und Kochsalz umgeben wurde. — Soret suchte zugleich zu entscheiden, ob der von Marignac (1) gegen das Ergebniß von Baumert's Untersuchung erhobene Einwand gegründet sei. Er ließ zu diesem Zweck die positive Electrode direct in ein mit angesäuertem Wasser angefülltes Gefäß eintauchen, in welches eine poröse Zelle gestellt war, die Kupfervitriollösung und als negative Electrode eine Kupferplatte enthielt. Der entwickelte Sauerstoff wurde durch lange, mit concentrirter Schwefelsäure gefüllte Röhren in ein Gefäß geführt, woraus er beliebig in eine Röhre, die im Innern mit einem Hauch von wasserfreier Phosphorsäure überzogen war, oder, zur Bestimmung des Ozongehaltes, in Jodkaliumlösung geleitet werden konnte. Es ergab sich, wenn der Ozongehalt durch Glühen zerstört wurde, keine Spur von Wasser im Phosphorsäurerohr und auch ein Schwefelsäureapparat zeigte nach dem Durchleiten des geglühten Gases keine Gewichtszunahme. Wurde der angegebene Apparat durch ein Voltameter ersetzt, in welchem die Trennung der Gase durch eine poröse Scheidewand stattfand, so bildete sich nach kurzem Glühen ein Beschlag von Wasser. — Soret findet hiernach die von Marignac ausgesprochene Vermuthung, das in Baumert's Versuchen gebildete Wasser möge von diffundirtem Wasserstoff herühren, begründet und schließt, daß electrolytisches Ozon kein Oxyd des Wasserstoffs ist.

(1) Jahresber. f. 1853, 313.

Das Volum des Ozons haben v. Babo und Al Claus (1) aus der Grösse der Condensation bei der Ozonbildung zu bestimmen gesucht. Sie benutzten zu diesem Zwecke eine Ozonisationsröhre (vgl. S. 132), an deren eines Ende eine lange enge, nach Cubikmillimetern getheilte und am freien Ende hakenförmig gebogene Glasröhre rechtwinkelig angelöthet war. Bei horizontaler Lage der Ozonisationsröhre tauchte diese Glasröhre in ein Gefäss mit concentrirter Schwefelsäure, aus welchem das austretende Gas durch ein übergestülptes Glöckchen in Jodkaliumlösung und weiter in ein Gasometer geleitet werden konnte. Die Ozonisationsröhre war an der dem Apparat zur Sauerstoffentwicklung zugekehrten Seite mit einem, reine Schwefelsäure enthaltenden, Kugelapparat verbunden und dadurch abgesperrt. Ihr Rauminhalt war genau ermittelt. Durch längeres Durchleiten von reinem und trockenem Sauerstoff wurde die Röhre gefüllt, die Zuleitung alsdann unterbrochen und das Volum des Gases nach mehrstündiger Ruhe am calibrierten Röhrchen abgelesen. Die beiden Platindrähte der Ozonisationsröhre wurden hierauf mit den Polen eines Ruhmkorff'schen Apparates verbunden, bis nach mehrstündigem Durchgang der Electricität das der Stärke des inducirten Stroms entsprechende Maximum der Condensation erreicht war; das Volum des Gases wurde dann auf's Neue bestimmt, der Inhalt des Ozonisationsapparates durch einen Strom von reinem Sauerstoff in Jodkaliumlösung getrieben und das abgeschiedene Jod nach dem Ansäuern mit Salzsäure volumetrisch bestimmt. — In der folgenden Zusammenstellung der Resultate v. Babo's und Claus' bezeichnet A das Volum des Sauerstoffs vor der Ozonisation, B das Volum nach derselben, beide in CC., auf 0° und 0,760<sup>m</sup> Druck reducirt; C die Contraction  $A - B$ ;

(1) Ann. Ch. Pharm., Suppl. II, 297; im Auss. Bull. soc. chim. VI, 341.



Ozon. D Volum des, dem ausgeschiedenen Jod entsprechenden Sauerstoffs in CC.; E Gewichtsprocente des gebildeten Ozons.

	A	B	C	D	E
1.	172,18	168,15	4,03	4,06	2,86
2.	178,6	176,16	2,44	2,60	1,48
3.	172,7	167,80	5,40	5,49	3,18
4.	172,9	169,40	3,50	3,80	2,24
5.	174,4	171,66	2,74	3,10	1,79
6.	174,5	169,80	4,70	4,47	2,65
7.	176,1	174,88	1,22	1,23	0,70
8.	176,9	172,20	4,70	4,66	2,64
9.	174,0	164,00	10,00	9,993	5,74.

Wie der Vergleich der Columnen C und D ergibt, verkleinert sich bei der Ozonisation das Volum des Sauerstoffs gerade um so viel, als das Volum derjenigen Menge Sauerstoff beträgt, welche dem freigewordenen Jod entspricht. Das Volum des activ gewordenen Sauerstoffs verschwindet demnach bei der Ozonisation vollständig und die Contraction ist der Stärke der Ozonisation proportional. v. Babo und Claus heben noch hervor, daß ein so hoher Ozongehalt, wie der im letzten Versuche, nur durch mehrstündige Einwirkung kräftiger Ströme erreicht werden kann. — Sie sprechen dann, an Weltzien's Ansicht (1) erinnernd, die Vermuthung aus, daß mehrere Sauerstoffatome sich zu einem Ozonmolecül vereinigen und daß bei der Einwirkung des Ozons auf oxydirbare Substanzen nur eines dieser Sauerstoffatome activ auftritt, und der Rest sonach mit seinem ursprünglichen Volum wieder als gewöhnlicher Sauerstoff erscheint.

Mit den voranstehenden völlig übereinstimmende Ergebnisse erhielt auch J. L. Soret (2). Als Meßapparat

(1) Jahresber. f. 1860, 58; vgl. auch Jahresber. f. 1858, 61. —

(2) Compt. rend. LVII, 604; N. Arch. ph. nat. XVIII, 65; Ann. Ch. Pharm. CXXX, 95; Pogg. Ann. CKXI, 268; Zeitschr. Chem. Pharm. 1863, 600; im Auss. Phil. Mag. [4] XXVI, 554; Bull. soc. chim. VI, 342.

benutzte Derselbe einen 250 CC. fassenden, durch einen eingeschliffenen Stöpsel luftdicht verschließbaren Ballon, auf dessen Hals eine Millimeterscale aufgetragen und der genau calibriert war. Die Füllung des Ballons und die Ablesungen geschahen über Wasser. Es ergab die Behandlung des ozonhaltigen Sauerstoffs mit Jodkaliumlösung nur unerhebliche, innerhalb der Versuchsfehler bleibende Volumvermindierungen; die Zersetzung des Ozons (durch eine eingeführte, mittelst eines electrischen Stroms zum Dunkelrothglühen erhitzte Platinspirale) bewirkte dagegen eine Volumzunahme, welche fast genau übereinstimmte mit dem Volum, welches dem (gleichzeitig in einer anderen Portion des Gases bestimmten) durch Jodkalium absorbirbaren Sauerstoff im gewöhnlichen Zustand zukommen würde. — Soret giebt noch an, dass Aetzkali in der Wärme das Ozon zerstört und eine Volumvergrößerung bewirkt. — Schliesslich spricht Er die Vermuthung aus, dass 3 Vol. gewöhnlichen Sauerstoffs sich zur Bildung eines Ozonmoleküls auf 2 Vol. verdichten.

E. Mulder (1) fand, dass empfindliches Jodkaliumstärkepapier sich in der Atmosphäre einer üppig vegetirenden Salatpflanze nicht veränderte, wenn das Sonnenlicht nur die Pflanze und nicht das Papier traf. Er schliesst hieraus, dass der von den Blättern abgeschiedene Sauerstoff gewöhnlicher ist. — A. Poey (2) beobachtete dagegen bei vergleichenden, auf Havanna ausgeführten Versuchen, dass Jodkaliumstärkepapier, unter einem Glasgefässe mit aromatischen Pflanzen dem intensiven Sonnenlichte ausgesetzt, selbst nach 4 tägiger Bestrahlung nicht gefärbt wurde, während sowohl im Tageslicht als bei Nacht sogleich eine starke Reaction eintrat, wenn die äussere Luft ungehindert in das Gefäss treten konnte; auch in

(1) Scheik. Onderz. III. deel, tweede stuk, Onderz. 160; vgl. auch Jahresber. f. 1856, 267 ff. — (2) Compt. rend. LVII, 344; Chem. Centr. 1864, 851.

**Ozon.** der Atmosphäre eines Rasens bläute sich das Ozonpapier nur im Freien und nicht unter einer Glasglocke. Er folgert, daß die Ozonbildung ungehinderten Zutritt und Wechsel der Atmosphäre voraussetzt und findet es damit im Einklang, daß in den Städten (Havanna) die Ozonreaction von etwas höheren Luftschichten gegen den Boden abnimmt, während auf dem bebauten freien Lande ein umgekehrtes Verhältniß beobachtet wird. Poey hebt übrigens noch hervor, daß die Bildung des Ozons (auf welche der Feuchtigkeitszustand der Atmosphäre von wesentlichem Einfluß sei) während der Nacht viel reichlicher ist als am Tage, welche Thatsache das Sonnenlicht als ursächliches Moment ausschliesse.

A. Houzeau (1) hat Sein bereits mitgetheiltes Verfahren (2) zur Nachweisung und Bestimmung des Ozons in der atmosphärischen Luft ausführlicher beschrieben. —

C. Begemann (3) kam bei zahlreichen zur Bestimmung des Ozongehaltes der atmosphärischen Luft mittelst Jodkaliumstärkepapier angestellten Beobachtungen zu dem Ergebniss, daß dasselbe, insofern es durch sehr verschiedene Einflüsse, insbesondere durch Licht verändert wird, kein geeignetes Reagens für irgend einen bestimmten Körper oder für einen bestimmten Zustand der Atmosphäre abgiebt. Auch hält Begemann die Annahme von Ozon in der Luft überhaupt für nicht gerechtfertigt. — Auf Bemerkungen von Berigny (4) über die Zunahme der Ozonreaction in feuchter Luft können wir nur hinweisen.

E. J. Lowe (5) beobachtete bei der Zersetzung von kohlensauren Salzen durch Essigsäure und Schwefelsäure die Entstehung einer Jodkaliumstärke bläuenden Atmo-

(1) Ann. ch. phys. [3] LXVII, 466; im Ausz. Bull. soc. chim. V, 560 und VI, 14. — (2) Jahresber. f. 1857, 80. — (3) Arch. Pharm. [2] CXIII, 1. Vgl. auch Jahresber. f. 1862, 45. — (4) Compt. rend. LVII, 846; Instit. 1863, 862; Chem. Centr. 1864, 367. — (5) Lond. R. Soc. Proc. XII, 518; Phil. Mag. [4] XXVII, 229.

sphäre. Derselbe hat die verschiedenen Umstände, welche auf die Ozonreaction von Einfluss sind, und die bei ozonometrischen Bestimmungen nöthigen Cautelen besprochen und an der Stelle des üblichen Jodkaliumstärkepapiers eine pulverige Mischung von Jodkalium und Stärke mit wenig Kalk, als wesentliche Vorzüge bietend, empfohlen.— Nach Ramon de Luna (1) hat jede bei Luftzutritt stattfindende Reaction die Bildung von Ozon zur Folge. Beobachtet wurde dieselbe beim Vermischen von concentrirter Schwefelsäure mit Wasser und bei Zusatz von festem Aetzkali zu Schwefelsäure. Das durch Ozon gebläute Jodkaliumstärkepapier wird nach Demselben im Wasserstoff entfärbt. — A. Houzeau (2) konnte dagegen unter den von Luna angegebenen Bedingungen kein Ozon auffinden.

Gorup-Besanez (3) hat im Verfolg Seiner früheren Untersuchung (4) die Einwirkung des Ozons auf organische Substanzen bei Gegenwart von freiem Alkali geprüft. Es ergab sich im Allgemeinen, dass die Oxydation unter dem Einfluss desselben mit gesteigerter Intensität stattfindet und auch dann eintreten kann, wenn Ozon allein keine Einwirkung zeigt; bei leicht oxydirbaren Substanzen sind die Endproducte in beiden Fällen nicht dieselben. — *Harnsäure* zerfällt in Harnstoff, Ammoniak, Oxalsäure und Kohlensäure; Allantoïn konnte nicht nachgewiesen werden. — *Harnstoff* liefert Kohlensäure und Ammoniak. — *Leucin* zeigt zuerst schwache Ammoniakentwicklung und den Geruch nach Valeraldehyd; die Flüssigkeit giebt in dieser ersten Periode beim Uebersättigen mit einer Säure den Geruch nach Cyansäure, später nur noch Kohlensäure; sie enthält nach beendigter Einwirkung Spuren von Amyl-äthern (durch den Geruch erschlossen) und neben Butter-

(1) Ann. ch. phys. [3] LXVIII, 182; Chem. News VIII, 39. — (2) Bull. soc. chim. VI, 15. — (3) Ann. Ch. Pharm. CXXV, 207; Chem. Centr. 1863, 478; im Ann. Bull. soc. chim. V, 420. — (4) Jahresber. f. 1858, 63.

Ozon. säure wahrscheinlich Ameisensäure, vielleicht auch Propionsäure. — *Traubenzucker* und *Rohrzucker* werden (letzterer nur schwierig und langsam) schon bei Gegenwart von kohlen. Natron vollständig oxydirt : Kohlensäure und Ameisensäure waren die einzigen Producte. — *Glycerin* giebt Kohlensäure, Ameisensäure und Propionsäure, vielleicht auch geringe Mengen von Acrolein. — *Flüchtige Säuren* aus der Fettsäurereihe werden bei genügender Einwirkung (nach der Menge der angewandten Substanz sind hierzu 3 bis 5 Wochen erforderlich) völlig oxydirt. Ameisensäure liefert hierbei nur Kohlensäure; die höheren Glieder neben Kohlensäure auch mehr oder weniger Ameisensäure. — *Feste Fettsäuren* (Palmitinsäure und Stearinsäure wurden untersucht) werden nur schwierig angegriffen und (wie es scheint ohne vorläufige Verwandlung in niedere Glieder) in Kohlensäure übergeführt. — Bei der Einwirkung des Ozons auf eine Mischung von *Olein* und Kalilauge wird das Glycerin zuerst unter Bildung von Acrolein und flüchtigen Fettsäuren zerstört; die hierdurch freigewordene Palmitin- und Oelsäure treten an das Alkali und werden langsam weiter verändert. -- *Benzoësäure*, *Bernsteinsäure* und *Oxalsäure* werden (die letzteren sehr schwierig) vollständig oxydirt : in der rückständigen Flüssigkeit konnte nur Kohlensäure nachgewiesen werden; auch bei *Citronensäure* ergab sich Kohlensäure (neben Oxalsäure) als Endproduct. — Auf *Hippursäure* ist die Einwirkung langsam und unvollständig; es treten die Oxydationsproducte der Benzoësäure und Essigsäure auf; in welche Verbindungsform der Stickstoff übergeht, ließe sich nicht ermitteln, Ammoniak wird jedoch dabei nicht frei. — Ein Gemenge von *glycochols.* und *taurochols.* Natron (gereinigte Galle) zeigt ein ähnliches Verhalten wie die Alkalisalze der fetten Säuren; während die Hauptmasse der Gallensäuren unverändert bleibt, unterliegen fortwährend kleine Antheile ohne Bildung von Zwischenproducten einer vollständigen Verbrennung zu Kohlensäure, Schwe-

felsäure und Wasser. Auch hier konnte die Ausscheidungsform des Stickstoffs nicht erkannt werden. — *Salicin* liefert nur Kohlensäure und nicht salicylige oder Salicylsäure. — *Glutin* (französische Gelatine) wird in einen nicht klebrigen, nicht coagulirbaren, in der wässrigen Lösung durch Mineralsäuren, Essigsäure, Gerbsäure, Chlorwasser, Eisenchlorid und Quecksilberchlorid nicht fällbaren, durch Alaun und Kupfervitriol reichlich fällbaren Körper verwandelt. Die wässrige Lösung desselben hinterläßt beim Verdampfen einen extractartigen Rückstand, der beim Erhitzen unter Horngeruch verbrennt. — Eine mit Aetzkali versetzte *Albumin*lösung zeigt im Wesentlichen die früher beschriebenen Erscheinungen. — *Gorup-Besanez* erörtert noch, wie wegen der Unmöglichkeit, alle Zersetzungsproducte zu erfassen und zu untersuchen, das gewonnene Bild der Oxydationsprocesse nur ein unvollständiges sein kann, wie aber nichtsdestoweniger der allgemeine Gesichtspunkt sich ergibt, daß die bei Gegenwart von Alkali durch Ozon bewirkten Veränderungen in den meisten Fällen unter den Begriff der Verwesung fallen. (Vgl. auch bei Thierchemie.)

Ozon.

*H. Osann* (1) fand bei erneuten Versuchen über Ozonwasserstoff Seine früheren Beobachtungen (2) bestätigt.

Wasserstoff.

*Bertin* (3) hat durch optische Beobachtungen bestätigt, daß das Eis aus optisch-einaxigen, positiven (rhomboëdrischen) Krystallen besteht, deren krystallographische Hauptaxen sämtlich senkrecht gegen den Wasserspiegel gerichtet sind.

Wasser.

Ueber die Zersetzung des Wassers durch hohe Temperatur siehe S. 27 ff.

*Schönbein* (4) hat beobachtet, daß verdünnte Lösungen von Wasserstoffhyperoxyd in der Siedehitze nur

Wasserstoffhyperoxyd.

(1) Würzburger naturwissenschaftl. Zeitschr. IV, 7, 19. — (2) Jahresber. f. 1858, 64; f. 1859, 66. — (3) Instit. 1863, 197; Ann. ch. phys. [3] LXIX, 96; [4] I, 240. — (4) J. pr. Chem. LXXXIX, 14; im Ausg. Bull. soc. chim. V, 547.

Wasserstoff-  
hyperoxyd.

sehr allmählig zersetzt werden und daß, hiermit im Einklang, die Bildung des Wasserstoffhyperoxydes in Folge von Oxydationsprocessen, allerdings nur in kleinen Mengen, auch bei 100° stattfinden kann. In der That wurde beim Schütteln von Phosphor, Bleiamalgam, amalgamirtem Zink oder Cadmiumspähnen mit heißem Wasser und Luft, beim Schütteln von heißer alkalischer Gerbsäurelösung und von Indigküpe, sowie von heißem Wasser, dem Kupferfeile und wenig schweflige Säure zugesetzt war, mit Luft stets Wasserstoffhyperoxyd als eines der Producte der Reaction aufgefunden; selbst bei der langsamen Verbrennung des Aethers (die bei 140° eingeleitet wird) entsteht dasselbe in nachweisbarer Menge. Schönbein knüpft an diese Beobachtung Betrachtungen über langsame Oxydation bei Gegenwart von Wasser, deren wesentliche Ursache Er in der Polarisation des gewöhnlichen Sauerstoffs findet, welche die gleichzeitige Bildung von Wasserstoffhyperoxyd und von Ozon erklärt. Er erörtert, daß nur verdampfbare organische und unorganische Substanzen freies Ozon bilden können und behält Sich die weitere Besprechung der Fälle vor, in welchen weder Wasserstoffhyperoxyd noch Ozon zur Wahrnehmung kömmt.

Nach G. Meißner (1) wirkt eine völlig neutrale Lösung von reinem Wasserstoffhyperoxyd auf Jodkalium nicht ein. Die von Schönbein angegebene Reaction (2) (Zusatz von schwefels. Eisenoxydul zu der mit Jodkaliumstärkekleister versetzten neutralen Flüssigkeit) wird nur dann sicher erhalten, wenn man sehr kleine Mengen von Eisensalz anwendet, bei größeren wird sie schwächer oder bleibt völlig aus. Meißner erklärt dieses Verhalten, durch die Annahme, daß das Eisenoxydulsalz das Wasserstoffhyperoxyd zerlege und, indem es selbst in Oxydsalz übergehe, einen Theil des Sauerstoffs auf das Jodkalium

(1) In der S. 126 angef. Schrift, 76-86. — (2) Jahresber. f. 1859, 68.

übertrage; in grösserer Menge angewandt nehme es den Sauerstoff ausschliesslich für sich in Anspruch. Eine völlig neutrale Lösung von Wasserstoffhyperoxyd wird nach Meissner auch durch eine angesäuerte Lösung von Jodkaliumstärkekleister gebläut; ebenso tritt Bläuung ein wenn der neutralen Mischung der beiden Substanzen wenig Säure zugesetzt wird, nicht aber dann, wenn die Lösung des Wasserstoffhyperoxydes zuerst angesäuert wurde. Doch hält Meissner zur Nachweisung kleiner Mengen von Wasserstoffhyperoxyd Schönbein's Methode für die empfindlichere und zuverlässigere.

Zur Darstellung von reiner Kohlensäure empfiehlt H. Reinsch (1), den Kalkstein oder Dolomit vorläufig schwach zu glühen, so dass nur die bituminösen Bestandtheile zerstört werden.

Kohlen-  
stoff.  
Kohlensäure.

Ueber das Zerfallen der Kohlensäure in hoher Temperatur siehe S. 27 ff.

Naunheim (2) hat Seine Erfahrungen bezüglich der Darstellung der officinellen Phosphorsäure aus Phosphor und Salpetersäure mitgetheilt.

Phosphor.  
Phosphor-  
säure.

H. Sainte-Claire Deville und H. Caran (3) haben die Ergebnisse Ihrer Untersuchungen über die künstliche Nachbildung von Mineralien, welche phosphors. Salze und Chlor- oder Fluormetall enthalten, und worüber bereits berichtet wurde (4), ausführlicher veröffentlicht. Ausser den dort angeführten, dem Apatit entsprechenden Verbindungen wurden noch die beiden folgenden erhalten:



Bezüglich der krystallographischen Beschreibung der dem Wagnerit entsprechenden Verbindungen ist der mineralogische Theil dieses Berichtes zu vergleichen. — Bei

(1) N. Jahrb. Pharm. XIX, 87; Russ. Zeitschr. Pharm. II, 486. —  
(2) Vierteljahresschr. pr. Pharm. XII, 49. — (3) Ann. ch. phys. [3]  
LXVII, 448; Chem. Centr. 1864, 145. — (4) Jahresber. f. 1858, 72.



der Wiederholung des von Daubrée (1) ausgeführten Versuchs (Einwirkung von Phosphorsuperchlorid auf glühenden Kalk) erhielten Deville und Caron ein Product, welches außer Apatit, der in sehr kleinen Krystallen erkennbar war, noch ein anderes Mineral einschloß, für welches die Bestimmung des Chlorgehaltes der ganzen ausgewaschenen Masse die Zusammensetzung des Kalkwagnerits ( $3 \text{ CaO}, \text{PO}_3 + \text{CaCl}$ ) ergab. Da Kalkwagnerit in der Natur nicht vorkömmt, so halten Deville und Caron die von Daubrée gegebene Erklärung der Bildungsweise des Apatits, welche überdies noch die Einwirkung von Fluorphosphor voraussetzen müßte, nicht für annehmbar und sind eher geneigt, die Entstehung dieses Minerals aus der Einwirkung von Chlor- und Fluorwasserstoff auf ein Gemenge von phosphors. Kalk und Fluorcalcium abzuleiten.

Schwefel.

H. Berthelot (2) fand, daß die von Geitner (3) beim Erhitzen der wässerigen Lösung der schwefligen Säure beobachtete Zerlegung derselben in Schwefel und Schwefelsäure auch unterhalb  $200^\circ$ , z. B. durch 64stündiges Erhitzen auf  $160^\circ$  bis  $180^\circ$ , gelingt, wobei jedoch ein Theil der schwefligen Säure (die angewandte Lösung enthielt 20 Vol. Gas) unzersetzt blieb. Der abgeschiedene Schwefel zerfiel bei der Behandlung mit Schwefelkohlenstoff in eine unlösliche Hülle und einen die Hauptmasse bildenden löslichen Kern. Da der unlösliche Schwefel beim langsamen Erkalten von  $160^\circ$  bis zur gewöhnlichen Temperatur wieder völlig in krystallinischen übergeht, so hat Berthelot die in diesem Versuche wirksamen Bedingungen für die Bildung der unlöslichen Modification näher untersucht und gefunden, daß dieselbe von der Einwirkung der freien schwefligen Säure auf den geschmol-

(1) Jahresber. f. 1851, 16. — (2) Instit. 1862, 103; Ann. ch. phys. [4] I, 392. — (3) Jahresber. f. 1862, 59.

nenen Schwefel abhängig ist. Bei gewöhnlicher Temperatur und selbst bei 100° verändert schweflige Säure den krystallinischen Schwefel nicht nur nicht, sondern wandelt vielmehr, obgleich sehr langsam, den unlöslichen Schwefel wieder in löslichen um, wie dies auch beim Erhitzen des unlöslichen Schwefels mit reinem Wasser auf 115° geschieht. Die Einwirkung der schwefligen Säure stimmt hiernach mit der der Salpetersäure überein, beschränkt sich jedoch auf die unmittelbar berührte Schicht; concentrirte oder verdünnte Schwefelsäure zeigt diese Wirkung nicht. — Die vesiculare Structur der Schwefelblumen erklärt sich nach Berthelot zum Theil durch die rasche Abkühlung des Dampfes, zum Theil durch die Atmosphäre von schwefliger Säure, welche die äußere Hülle in der angegebenen Weise modificirt. — Als allgemeines Ergebniss Seiner Untersuchungen (1) spricht Berthelot noch aus, dass Schwefel, der aus einer Lösung oder aus der Dampfform bei Gegenwart von schwefliger Säure abgeschieden wird, immer theilweise in die unlösliche Modification übergeht, während er völlig löslich und krystallisirbar ist, wenn die Abscheidung in einer Atmosphäre von Schwefelwasserstoff erfolgt.

Nach J. de Girard (2) nimmt eine verdünnte Lösung von pyrophosphors. Natron beim Kochen mit gewaschenen Schwefelblumen schnell eine rothbraune Farbe an, welche bei fortgesetztem Erhitzen unter reichlicher Entwicklung von Schwefelwasserstoff wieder verschwindet. Die rückständige Flüssigkeit enthält gewöhnliche Phosphorsäure und unterschweflige. Natron. — Eine Lösung von Einfach-Schwefelnatrium giebt, mit Schwefel zum Sieden erhitzt, ebenfalls nur vorübergehend Mehrfach-Schwefelmetall und hinterlässt reines unterschweflige. Natron; auch

(1) Vgl. Jahresber. f. 1857, 109. — (2) Compt. rend. LVI, 797; *Instit.* 1863, 187; *in Ausz. J. pr. Chem.* XC, 51; *Chem. Centr.* 1863, 513; *Bull. soc. chim.* V, 498.

**Schwefel.** eine siedende Lösung von Einfach-Schwefelnatrium giebt Schwefelwasserstoff aus. Da Girard weiter fand, daß reiner Schwefel beim Kochen mit Wasser reichlich Schwefelwasserstoff entwickelt, so hält Derselbe die Zersetzbarkeit des Wassers bei 100° durch Schwefel wie durch alkalische Schwefelmetalle für bewiesen. — E. Gripon (1) ist durch diese Angaben veranlaßt worden, das Ergebniss früherer von Ihm ausgeführter Versuche mitzutheilen, nach welchen ein Gemenge von Wasser- und Schwefeldampf, durch eine rothglühende Röhre von Steingut geleitet, spurweise Schwefelwasserstoff erzeugt (2). Durch eine angefügte Gasleitungsröhre entweiche jedoch kein Gas und in dem verdichteten Destillate finde sich Pentathionsäure.

A. Gélis (3) hat daran erinnert, daß die Zersetzung des Wassers durch Schwefel bei Gegenwart alkalischer Schwefelmetalle von Ihm und Fordos gemeinschaftlich (4) schon 1846 beschrieben worden ist, und daß Ihre Versuche die Nichtzersetzbarkeit des siedenden Wassers durch reinen Schwefel ergeben hatten. Bei einer nochmaligen Prüfung des letzteren Punktes fand Gélis, daß eine spurweise Bildung von Schwefelwasserstoff allerdings stattfinden kann (100 Grm. gepulverter Stangenschwefel gaben bei 7stündigem Kochen mit 1500 Grm. Wasser eine Menge von Schwefelwasserstoff, welche nicht ganz 1 Milligramm. zersetzten Wassers entsprach; bei weiterem Kochen zeigte sich keine Einwirkung mehr), daß aber nicht aller Schwefel eine Entwicklung von Schwefelwasserstoff veranlaßt und daß derselbe durch Behandlung mit gewissen Agentien (Jod, mangans. Kali) und geeignetes Auswaschen diese Eigenschaft immer verliert. Auch beim Erhitzen von Schwefel und Wasser unter höherem Druck (bei 150° bis 190°)

(1) Compt. rend. LVI, 1137; Chem. Centr. 1863, 515. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1852, 321; f. 1861, 121. — (3) Compt. rend. LVI, 1014; im Ausz. Bull. soc. chim. V, 489; Chem. Centr. 1863, 514. — (4) Ann. ch. phys. [3] XVIII, 86 ff.; Pharm. Centr. 1846, 794.

wurde in vier Versuchen nur einmal Schwefelwasserstoff gebildet. Gélis hält hiernach die Erscheinung für abhängig von der Anwesenheit fremder Körper, bezüglich deren Er nur Vermuthungen ausspricht.

F. A. Flückiger (1) hat in gewöhnlichen Schwefelblumen einen geringen Gehalt an unterschwefliger Säure beobachtet, die durch Waschen mit Wasser nur schwierig vollständig ausgezogen werden kann; auch in ausgewaschenem Schwefel, der keine saure Reaction mehr zeigte, ferner in gefälltem, aus Schwefelkohlenstoff umkrystallisirtem und selbst in Stangenschwefel fand Er dieselbe spurweise auf. Versuche über ihre Bildungsweise, zu welchen Flückiger hierdurch veranlaßt worden ist, ergaben Ihm, daß sie weder bei der Oxydation des Schwefels durch Ozon oder Chlorwasser, noch bei der Verbrennung desselben entsteht, daß sie dagegen in kleiner Menge (vielleicht neben Pentathionsäure) bei der Einwirkung von wässriger schwefliger Säure auf reinen Schwefel gebildet wird, und zwar schon bei gewöhnlicher Temperatur, leichter aber, wenn die Einwirkung in einer zugeschmolzenen Glasröhre während mehrerer Tage bei 80° bis 90° stattfindet. Auch als ein Gemenge von feinertheiltem Cadmium, Schwefelcadmium und Schwefel mit absolutem Alkohol übergossen und mit schwefliger Säure behandelt, dann nach dem Abdunsten der schwefligen Säure Schwefelwasserstoff in das Filtrat eingeleitet und der Ueberschuß desselben entfernt wurde, zeigte die Flüssigkeit während längerer Zeit (5 Monate) die Reaction der unterschwefligen Säure, wodurch H. Rose's (2) Angabe bezüglich der Beständigkeit derselben in verdünnten Lösungen bestätigt ist. Flückiger schloß übrigens auf die Anwesenheit der unterschwefligen Säure überall dann, wenn das wässerige

Unter-  
schweflige  
Säure.

(1) Vierteljahrsschr. pr. Pharm. XII, 322; Chem. Centr. 1863, 518; J. pharm. [3] XLV, 453. — (2) Ausführl. Handbuch d. analyt. Chemie I, 464.

Filtrat nach dem Verdunsten vorhandener schwefliger Säure mit Ammoniak übersättigt und auf ein kleines Volumen eingeeengt mit Silberlösung einen weissen, sich allmählig schwärzenden Niederschlag gab.

Poly-  
thionsäuren.

G. Chancel und E. Diacon (1) haben die Polythionsäuren einer neuen Untersuchung unterworfen und über Bildungsweisen und Verhalten einiger derselben vorläufig Folgendes mitgetheilt. — *Trithions.* Kali wird nach Ihnen (2) erhalten, indem man 2 Th. Kali in saures schwefl. Salz und 1 Th. in Einfach-Schwefelkalium verwandelt und erstere Lösung rasch unter Umrühren in die Schwefelkaliumlösung eingiesst; es scheidet sich dabei kein Schwefel ab. Man sättigt die Mischung mit schwefliger Säure, verdampft rasch in dünnen Schichten und löst das ausgeschiedene Salz unter Zusatz von wenig Alkohol in Wasser von 60°. Die filtrirte Lösung giebt beim Erkalten prismatische Krystalle des Salzes, dessen Bildung die Gleichung  $KS + 2(KO, 2SO_2) + 4SO_2 = 3(KO, S_3O_5)$  erklärt. Durch Einfach-Schwefelkalium geht es, ohne Abscheidung von Schwefel, in unterschweifl. Salz über:  $KO, S_3O_5 + KS = 2(KO, S_2O_4)$ . — Reines *tetrathions.* *Kupferoxydul* entsteht bei der Einwirkung von unterschweifl. Baryt auf schwefels. Kupfer; es zersetzt sich leicht schon in der Kälte, schneller beim Erwärmen in Schwefelkupfer und Schwefelsäure ( $Cu_2O, S_4O_6 = 2CuS + 2SO_2$ ). Tetrathionsäure wird ferner bei vorsichtigem Zusatz von Schwefelsäure zu einem in Wasser suspendirten Gemenge von unterschweifl. (Blei- oder Baryt-) Salz und Baryum- oder Bleihyperoxyd gebildet, nach der Gleichung:  $2(PbO, S_2O_4) + PbO_2 + 2SO_2 = PbO, S_4O_6 + 2(PbO, SO_2)$ ; ferner bei der Einwirkung von

(1) Compt. rend. LVI, 710; N. Arch. ph. nat. XVII, 130; J. pr. Chem. XC, 55; Zeitschr. Chem. Pharm. 1868, 316; Chem. News VIII, 100; Bull. soc. chim. V, 449. — (2) Langlois hatte ein ganz ähnliches Verfahren angegeben; vgl. Handwörterbuch d. Chemie VII, 628.

Bleihyperoxyd auf eine heisse Lösung von Pentathionsäure. Als charakteristisch für die Tetrathionsäure führen Chancel und Diacon ausser dem bekannten Verhalten derselben noch an, dass sie durch Einfach-Schwefelkalium unter Abscheidung von Schwefel in unterschwefligs. Salz übergehe ( $\text{KO}, \text{S}_4\text{O}_6 + \text{KS} = 2(\text{KO}, \text{S}_2\text{O}_3) + \text{S}$ ) und dass die freie Säure durch Bleihyperoxyd nicht wie die Pentathionsäure verändert werde. — Die auf *Pentathionsäure* bezüglichen Angaben von Chancel und Diacon enthalten fast nur Bekanntes. Durch Bleihyperoxyd wird die freie Säure gerade auf in Tetrathionsäure verwandelt, nach der Gleichung:  $4 \text{S}_5\text{O}_6 + 5 \text{PbO}_2 = 5(\text{PbO}, \text{S}_4\text{O}_6)$ .

Schönbein(1) hat beobachtet, dass schweflige Säure in ähnlicher Weise wie auf freien Sauerstoff auch auf solche Verbindungen erregend wirkt, welche beweglichen Sauerstoff enthalten. Eisenchlorid und Eisenoxydsalze überhaupt oxydiren (entfärben) eine verdünnte Indigolösung nur langsam und bei Gegenwart von freier Salzsäure fast nicht; auch verdünnte Lösungen von Chlorsäure, Chromsäure und ganz reiner Salpetersäure, sowie die Salze dieser Säuren entfärben die Indigolösung nicht bei gewöhnlicher Temperatur. Alle diese Substanzen zeigen dagegen eine sehr rasche oxydirende Wirkung, wenn ihrer Lösung eine kleine Menge schwefliger Säure zugesetzt wird, welche selbstverständlich ihrerseits, soferne sie gleichzeitig in Schwefelsäure übergeht, an der Oxydation des Indigo's nicht direct betheiligt ist. Gegenwart von freier Salzsäure hebt diese Wirkung der schwefligen Säure zum grössten Theil wieder auf.

Schweflige  
Säure.

Bei einer Prüfung der Methoden zur Reinigung arsenhaltiger Schwefelsäure haben Baignet und Bussy(2) die Beobachtung gemacht, dass dieselbe das Arsen zuweilen als

Schwefel-  
säure.

(1) J. pr. Chem. LXXXIX, 1; im Ausz. Bull. soc. chim. V, 450.  
— (2) J. pharm. [3] XLIV, 177; Chem. News IX, 73.

Schwefel-  
säure.

arsenige Säure, zuweilen als Arsensäure enthält, je nachdem bei der Darstellung ein Ueberschuß von schwefliger Säure angewandt oder vermieden worden ist. Da der Versuch ergab, daß die Arsensäure bei der Destillation vollständig im Rückstand bleibt, so empfehlen Buignet und Bussy die zu reinigende Säure, wenn dieselbe bei der Prüfung mit schwefels. Eisenoxydul oder Narcotin einen Gehalt an Oxyden des Stickstoffs zeigt (in welchem Falle alles Arsen als Arsensäure vorhanden sei), unter Zusatz einiger Tausendtel von schwefels. Ammoniak zu rectificiren. Sind Oxyde des Stickstoffs nicht nachweisbar (das Arsen sei dann als arsenige Säure zugegen), so ist die Säure vorläufig mit einer kleinen Menge Salpetersäure zu kochen und dann wie angegeben zu behandeln. — So gereinigt giebt dieselbe im Marsh'schen Apparat keine Spur einer Reaction. Nach Buchner's (1) Verfahren konnten Buignet und Bussy den Arsengehalt nicht vollständig beseitigen. — A. Buchner (2) hat bestätigt, daß arsen-säurehaltige Schwefelsäure nach Seinem Verfahren nicht gereinigt werden kann. Zur Reduction und Elimination der Arsensäure genügt es jedoch nach Ihm, die Schwefelsäure entweder vor dem Einleiten des salzs. Gases mit einigen Stückchen Kohle zu erhitzen, oder auch nur die Kohle während der Behandlung mit Salzsäure zuzusetzen. Die zurückbleibende Säure ist, ohne daß man sie zu destilliren hätte, völlig arsenfrei. — Blondlot (3) befürchtet, daß durch die Einwirkung des schwefels. Ammoniaks nach Buignet und Bussy's Verfahren arsenige Säure regenerirt werden könne; Er hält deshalb das Manganhyperoxyd zur Oxydation dieser letzteren für besser geeignet und empfiehlt, die concentrirte Säure in einer Porcellanschale mit grobpulverigem Braunstein (4-5 Grm.

(1) Jahresber. f. 1855, 309. — (2) Ann. Ch. Pharm. CXXX, 249.  
— (3) Compt. rend. LVIII, 769; Chem. News IX, 225.

auf 1 Kil. Säure) zum Sieden zu erhitzen, unter beständigem Umrühren einige Zeit darin zu unterhalten, und die wieder erkaltete Mischung zu destilliren. So behandelte Säure gab, auch wenn sie bis zur Trockne destillirt wurde, ein völlig arsenfreies Destillat.

Nach R. Weber (1) bildet sich ein nach der Formel  $\text{SeO}_3 + \text{HO}$  zusammengesetztes Hydrat der selenigen Säure beim Auflösen der trockenen Säure in etwa  $\frac{1}{5}$  ihres Gewichts heißen Wassers. Beim Erkalten scheiden sich wasserhelle Krystalle ab, welche leicht Wasser anziehen und an trockener Luft verwittern.

Selen.  
Selenige  
Säure.

Nach G. Meißner (2) hindern die Alkalisalze organischer Säuren (Essigsäure, Oxalsäure, Milchsäure) die Abscheidung von Jod aus Jodkalium durch Oxydationsmittel (salpetrigs. oder jods. Kali mit verdünnten Säuren). Salze unorganischer Säuren zeigen dieses Verhalten nicht.

Jod.

F. Sestini (3) hat Versuche über die Zusammensetzung des durch Schmelzen erhaltenen (officinellen) Jodschwefels mitgetheilt. Er fand, daß Gemenge von Schwefel und Jod, wenn sie nur wenig über die Temperatur des anfangenden Schmelzens erhitzt werden, neben der geschmolzenen Verbindung eine feste geben und daß diese beiden Verbindungen in ihrer Zusammensetzung abweichen. Eine Mischung von 1 Th. Schwefel und 4 Th. Jod beginnt bei  $66^\circ$  zu schmelzen; das Product enthält im geschmolzenen Antheil 27,0-31,3 pC. Schwefel und 71,9-68,7 pC. Jod; im nicht geschmolzenen Antheil 10,1-11,4 pC. Schwefel und 89,9-88,6 pC. Jod. Durch stärkeres Erhitzen völlig verflüssigt, geben die Mischungen bei der Abkühlung ebenfalls zwei verschiedene Verbin-

Jodschwefel.

(1) Pogg. Ann. CXVIII, 479; Berl. Acad. Ber. 1863, 94; Chem. Centr. 1863, 575; Zeitschr. Chem. Pharm. 1864, 219; Instit. 1863, 280; Bull. soc. chim. V, 445. — (2) In der S. 126 angef. Schrift, 244. — (3) Rép. chim. appliquée V, 401; vgl. auch Jahresber. f. 1860, 94; f. 1861, 187 ff.



dungen, von welchen die specifisch leichtere die an Schwefel reichere ist. — Seatinä kommt hiernach zu dem Schlusse, daß durch bloße Schmelzung homogene und constant zusammengesetzte Verbindungen von Schwefel und Jod nicht erhalten werden können und daß die Verbindungen dieser beiden Elemente, wie die des Schwefels mit Phosphor, als den Metallegirungen ähnliche Metalloidlegirungen zu betrachten sind.

Brom.  
Ueberbrom-  
säure.

Nach H. Kämmerer (1) wird Ueberchlorsäure durch Einwirkung von Jod und Brom unter Entwicklung von Chlor zersetzt, wobei im ersten Falle Ueberjodsäure, im andern die bisher nicht bekannte, der Ueberchlor- und Ueberjodsäure analog zusammengesetzte Ueberbromsäure entsteht. Bezüglich dieser neuen Verbindung theilt Kämmerer vorläufig mit, daß ihre Lösung auf dem Wasserbade zu einer farblosen öligen Flüssigkeit concentrirt werden kann und ebenso wie Ueberchlor- und Ueberjodsäure weder durch Salzsäure, noch durch schweflige Säure oder Schwefelwasserstoff zersetzt wird. Da sie auch, in sehr geringen Mengen, im Destillate der wässrigen Bromsäure enthalten zu sein scheint, so ist sie wohl theilweise unzersetzt flüchtig. Ueberbroms. Kali, durch Vermischen der concentrirten Lösung der Säure mit Kalilauge oder Chlorkaliumlösung als grofskrystallinischer Niederschlag erhalten, ist löslicher in Wasser als überchlors., aber weniger löslich als chlors. Kali. Das Baryt- und das Bleisalz sind weisse grobkörnige, selbst in siedendem Wasser nur wenig lösliche Niederschläge. Das Silber-

(1) J. pr. Chem. XC, 190; J. pharm. [8] XXXXV, 106; Chem. News IX, 205; sehr gekürzt in N. Arch. ph. nat. XIX, 142; Bull. soc. chim. VI, 129. Kämmerer macht auf einen sinnstörenden Druckfehler in seiner früheren Mittheilung (J. pr. Chem. LXXXV, 453; Jahresber. f. 1862, 75) aufmerksam. Reine Bromsäure wird durch Einleiten, nicht von Chlor, wie dort angegeben, sondern von unterchloriger Säure in wässriges Brom erhalten.

sals wird von kaltem Wasser nur wenig, von heißem in reichlicher Menge aufgenommen und krystallisirt aus dieser Lösung beim Erkalten in stark lichtbrechenden Nadeln.

F. Klein (1) hat über die Darstellung von Brom- Brommetalle.  
calcium, Brommagnesium und Bromlithium nach dem von Liebig (2) für Jodmetalle beschriebenen Verfahren Mittheilung gemacht. Bromkalium erhielt Derselbe, den Angaben Mich. Pettenkofer's (3) für Jodkalium folgend, durch Zersetzung von Bromcalcium (aus 12,5 Th. Brom und 1 Th. Phosphor durch schwaches Uebersättigen der wässerigen Lösung mit Kalkhydrat erhalten) mit schwefels. Kali (13 Th.), Stehenlassen der Mischung während zwölf Stunden, Verdampfen des Filtrates und der Waschwasser, Zusatz von kohlen. Kali so lange Trübung erfolgte und weiteres Verdampfen zum Krystallisiren. Die Angabe, daß das so dargestellte Bromkalium noch gypshaltig gewesen sei, beruht wohl auf einem Irrthum.

Die Existenz der dem Phosgen entsprechenden Ver- Brom-  
kohlenäure.  
bindung  $C_2O_2Br_2$  hat J. Schiel (4) durch folgenden Versuch festgestellt. Ein etwa 1½ Liter fassender Ballon wurde, nachdem ein, trockenes Brom enthaltendes, Glas-  
kugeln mit zugeschmolzener Spitze eingeführt worden, mit reinem trockenem Kohlenoxydgas gefüllt und an einer vorher ausgezogenen Stelle des Halses zugeschmolzen. Die Menge des Broms war ausreichend, um nicht ganz die Hälfte des Kohlenoxyds in die erwartete Verbindung überzuführen. Das Kugeln wurde durch Schütteln zertrümmert und der fast undurchsichtig erscheinende Ballon der Einwirkung des directen Sonnenlichtes ausge-

(1) Ann. Ch. Pharm. CXXVIII, 237; Dingl. pol. J. CLXX, 440; Chem. News IX, 195; Russ. Zeitschr. Pharm. II, 444; kurze Notiz in Bull. soc. chim. VI, 269; Chem. Centr. 1864, 277; J. pharm. [3] XLV, 111. — (2) Jahresber. f. 1862, 69. — (3) Jahresber. f. 1862, 70. — (4) Ann. Ch. Pharm., Suppl. II, 311; Bull. soc. chim. VI, 346.

setzt. Nach einiger Zeit war die Färbung fast verschwunden (doch erschien auch nach sehr langer Lichtwirkung das Gas in dünnen Schichten gelblich, in dickeren röthlich gefärbt); beim Oeffnen der Spitze unter Kalilauge wurden die Zersetzungsproducte der Bromkohlenensäure (Bromwasserstoff und Kohlensäure) rasch absorbirt, das rückständige, nur etwa die Hälfte des Ballons füllende Gas ergab sich als Kohlenoxyd.

Chlor.  
Chlorbrom.

Schönbein (1) hat Seine im Berichte für 1862, S. 65 bereits besprochenen Beobachtungen über einige eigenthümliche Verhältnisse des Chlors, Broms und Jods ausführlicher dargelegt und über das Verhalten einer wässrigen Lösung von Chlorbrom Folgendes mitgetheilt (2). — Setzt man der hellgelben Mischung von gleichen Volumen gesättigten Chlorwassers und einer stark braunroth gefärbten wässrigen Bromlösung (1 pC. Brom enthaltend) oxydirbare Substanzen zu, so färbt sie sich zuerst wieder braunroth und wird bei weiterem Zusatz jener Substanzen vollkommen farblos. Es zeigen diese Wirkung feinzertheilter Schwefel oder Phosphor, Zink- oder Eisenfeile, Eisen- und Zinnoxidulsalze, Stickoxyd, Untersalpetersäure, schweflige, unterphosphorige, phosphorige und arsenige Säure, Oxalsäure und Ameisensäure, Wasserstoffhyperoxyd und Ammoniak. Selbstverständlich geht hierbei das Chlor in Chlorwasserstoff und wenn die Menge der zugesetzten reducirenden Substanzen genügt, auch das Brom in Bromwasserstoff über. Nur Oxalsäure macht, insofern sie wohl durch Chlor, nicht aber durch Brom oxydirt wird, eine Ausnahme: sie färbt auch in großem Ueberschuss die Mischung nur braun. Wasserstoffhyperoxyd zerfällt in gewöhnlichen Sauerstoff und Wasserstoff, der an die Halöide tritt. — Schüttelt man die hellgelbe Chlorbromlösung

(1) Ann. Ch. Pharm., Suppl. II, 211; J. pr. Chem. LXXXVIII, 469; im Ausz. J. pharm. [8] XLIV, 88; Bull. soc. chim. V, 442. — (2) J. pr. Chem. LXXXVIII, 488; sehr gekürzt in Bull. soc. chim. V, 448.

mit Aether, so nimmt dieser das Chlorbrom auf und zeigt nun seinerseits gleichfalls das angegebene Verhalten. — Die Nachweisung des Broms neben freiem Chlor gelingt demnach leicht durch vorsichtigen Zusatz eines Reductionsmittels.

Wie Fresenius (1) mittheilt, hat A. Haarhaus bei Versuchen über das Verhalten des Chlors zu überschüssigem wässerigem Ammoniak die Beobachtung Schönbein's (2), wonach ein kleiner Theil des Chlors in Chlorsäure verwandelt wird, bestätigt gefunden. Eine Mischung von Chlorwasser mit überschüssiger Ammoniakflüssigkeit enthielt nach mehrstündiger Digestion nur 98,6 pC. des ursprünglich vorhandenen freien Chlors in der durch Silberlösung fällbaren Form.

Chlor.

E. Wiederhold hatte in einer früheren (3), auf die Zersetzung des chlors. Kalis durch katalytische Körper bezüglichen Mittheilung die Erniedrigung der Zersetzungstemperatur unter dem Einfluß derselben erörtert. In einer weiteren Notiz (4) bespricht Derselbe jetzt die Einwirkung der katalytischen Substanzen auf das bis zum Schmelzen erhitzte Salz. Setzt man demselben, nachdem es vom Feuer entfernt wurde, kleine Mengen jener pulverförmigen Substanzen zu, so beginnt die Entwicklung von Sauerstoff sogleich, indem die Temperatur bis zum Erglühen der Oxyde (wenigstens bei Kupferoxyd und bei auf nassem Weg dargestelltem Eisenoxyd und Manganhyperoxyd) steigt. Das Manganhyperoxyd selbst verliert bei diesem Erglühen, wie Wiederhold durch genaue Bestimmungen festgestellt zu haben angiebt, keinen Sauerstoff. Die Zersetzung war, wenn auf 3 Grm. chlors. Kali's 0,1 Grm:

Chlors. Kali.

(1) Zeitschr. anal. Chem. II, 69; Dingl. pol. J. CLXXI, 166. — (2) Jahresber. f. 1861, 142. — (3) Jahresber. f. 1862, 76. — (4) Pogg. Ann. CXVIII, 186. Wiederhold giebt hier noch an, daß 2 Gewichttheile chlors. Kali und 1 Gewichttheil auf nassem Wege bereitetes Eisenoxyd schon bei 110°-120° Sauerstoff entbinden.

der katalytischen Substanz angewandt wurde, eine vollständige durch Kupferoxyd, sowie durch auf nassem Wege dargestelltes Eisenoxyd und Manganhyperoxyd; mit Bleihyperoxyd, Braunstein und Platinmohr dagegen immer nur eine theilweise; eine genaue Bestimmung des Gewichtsverlustes konnte jedoch nicht erreicht werden. — Wiederhold geht dann noch bezüglich der Nebel, welche das entwickelte Gas begleiten, sowie bezüglich des Chlorgehaltes, den dasselbe gewöhnlich zeigt, in Erörterungen ein, welche aufer der Ansicht, daß das Ozon nichts anderes als durch Chlor verunreinigter Sauerstoff ist, Neues nicht enthalten.

**Fluor.** H. Kämmerer (1) hat die Umstände besprochen, welche veranlaßt haben können, daß Pfaundler (2) bezüglich der Isolirung des Fluors Resultate erhielt, die von den Seinigen (3) abweichen. Er vermuthet, daß bei den Versuchen mit Fluorsilber ein Wassergehalt nicht ausgeschlossen war und daß die angewandten hohen Temperaturen von Einfluß gewesen sind.

Nach Ch. Tissier (4) wird Fluornatrium durch Kochen mit Magnesia in Folge der Bildung eines Doppelfluorides nur theilweise zersetzt nach der Gleichung:  $3\text{NaFl} + 2(\text{MgO}, \text{HO}) = 2(\text{NaO}, \text{HO}) + \text{NaFl}, 2\text{MgFl}$ . — Kryolith wird von Magnesia (ob auf nassem oder auf trockenem Wege ist nicht angegeben) nicht angegriffen. Andererseits scheint auch Fluormagnesium durch Kalk nicht zersetzt zu werden.

**Stickstoff.** Stickstoff läßt sich nach Ramon de Luna (5) durch Erhitzen einer Mischung gleicher Gewichtstheile von zweifach-chroms. Kali und Chlorammonium, und Waschen des

(1) J. pr. Chem. XC, 191. — (2) Jahresber. f. 1862, 88. — (3) Jahresber. f. 1862, 85. — (4) Compt. rend. LVI, 848; J. pr. Chem. XC, 50; Zeitschr. Chem. Pharm. 1863, 319; Chem. Centr. 1863, 733; im Ausz. Bull. soc. chim. V, 451. — (5) Ann. ch. phys. [3] LXVIII, 188.

Gases mit Eisenvitriollösung erhalten. Im Rückstand bleiben Chlorkalium und Chromoxyd.

Schönbein (1) hat Beobachtungen über die Verbreitung der salpetrigs. und salpeters. Salze im Pflanzenreiche mitgetheilt. Er fand, daß der wässerige Auszug der frischen Blätter sehr vieler Pflanzen (1 Th. derselben wurde mit 100 Th. Wasser zerstampft) mit Schwefelsäure angesäuerten Jodkaliumstärkekleister sogleich bläut (so bei *Leontodon Taraxacum*, *Lactuca sativa*, *Senecio vulgaris* u. a.); bei einigen erhält der Auszug diese Eigenschaft erst nach 12-24stündiger Maceration (so bei *Datura Stramonium*, *Conium maculatum*, *Hyoscyamus niger*, *Poa annua*); eine dritte Gruppe liefert Auszüge, welche sogleich nach der Darstellung die Fähigkeit haben, den angesäuerten Jodkaliumstärkekleister zu bläuen, im Contact mit den Blättern dieselbe jedoch bald einbüßen, um sie nach längerer Maceration in gesteigertem Grade wieder zu erhalten (*Urtica dioica*, *Sonchus oleraceus*). Die übrigen Pflanzentheile stimmen mit den Blättern bei manchen Pflanzen überein, bei anderen nicht. Unter allen Umständen geht die genannte Eigenschaft bei längerem Stehen der Auszüge verloren; beim Erhitzen derselben wird sie sogleich zerstört. — Schönbein hat sich durch Versuche überzeugt, daß diese Reaction von salpetrigs. Salz herrührt; Er nimmt an, daß in den Fällen, wo dieselbe erst nach längerer Maceration erhalten werden kann, nur salpeters. Salz vorhanden sei, welches durch die organische Substanz allmählig zu salpetrigs. reducirt werde. Daß letzteres in der That der Fall ist, beweist das augenblickliche Eintreten der Reaction, wenn ein solcher Auszug kurze Zeit, am besten unter Zusatz von wenig Säure, mit Zink- oder Cadmiumfeile in Berührung bleibt; die Nachweisung salpeters. Salze in Pflanzensäften gelingt auf diese Weise

Salpetrige  
und  
Salpeter-  
säure.

(1) J. pr. Chem. LXXXVIII, 460; im Ausz. Inst. 1868, 261; Bull. soc. chim. V, 451.

Salpetrige  
und  
Salpeter-  
säure.

sehr leicht. Das endliche Verschwinden der genannten Säuren erklärt Schönbein gleichfalls durch die reduzierende Wirkung der organischen Substanzen. — Bei manchen Pflanzen (*Solanum tuberosum*) konnte salpetrige. Salz nur im Stengel, nicht in den Blättern nachgewiesen werden; andere, wie *Catalpa* und *Cannabis*, gaben dagegen Auszüge, welche in der angegebenen Weise geprüft nicht nur keine Reaction zeigten, sondern sogar Jodstärke entfärbten. — Schönbein ist nichtedestoweniger der Ansicht, daß alle Landpflanzen kleine Mengen salpeters. und salpetrige. Salze enthalten; Er vermuthet, daß in den zuletzt genannten Fällen organische Substanzen zugegen sind, welche die Nachweisung mit den angewandten Hilfsmitteln hindern. — An welche Basen übrigens beide Säuren gebunden sind, läßt Schönbein, obschon Er immer einen kleinen Ammoniakgehalt in der frischen Pflanze nachweisen konnte, unentschieden. — In den getrockneten Pflanzen ist das salpetrige. Salz zuweilen nicht mehr vorhanden, das salpeters. dagegen stets, wenn es sich in der frischen findet.

Salpetrige-  
Salze.

W. Hampe (1) hat eine Anzahl salpetrige. Salze dargestellt und analysirt; die Resultate sind nur bei einigen Salzen abweichend von denen, welche Lang (2) gefunden hat. *Salpetrige. Kali*,  $\text{KO}, \text{NO}_2 + \text{HO}$ , erhält man aus dem nach dem Verfahren von Stromeyer (3) durch Schmelzen von 1 Th. Kalisalpeter mit 2 Th. Blei entstehenden Gemenge von salpetrige. Salz, Salpeter, Kali und Bleioxyd durch Auskochen mit viel Wasser, Neutralisiren des erkalteten Filtrats mit sehr verdünnter, zuletzt tropfenweise zugesetzter Schwefelsäure und Verdampfen bis zur Oelconsistenz, wo beim Erkalten fast alles schwefel. Kali und der meiste Salpeter auskrystallisirt. Schüttelt

(1) Ann. Ch. Pharm. CXXV, 334; J. pr. Chem. XC, 876; Zeitschr. Chem. Pharm. 1863, 58; Chem. Centr. 1863, 486; Bull. soc. chim. V, 334. — (2) Jahresber. f. 1862, 99. — (3) Jahresber. f. 1855, 334.

man die bleifreie Mutterlauge mit  $1\frac{1}{2}$  Vol. 90procentigen Alkohols, so bilden sich beim Stehen drei Schichten, von welchen die mittlere, eine concentrirte wässrige Lösung des salpetrigs. Salzes, zur Trockne verdampft wird. Das Salz krystallisirt durch Verdunsten der wässrigen Lösung über Schwefelsäure unter der Luftpumpe in undeutlichen Blättern; es zerfließt an der Luft, reagirt neutral und wird durch absoluten Alkohol aus der concentrirten wässrigen Lösung fast vollkommen als krystallinisches Pulver gefällt. *Salpetrigs. Natron*,  $\text{NaO}, \text{NO}_2$ , erhält man in ähnlicher Weise wie das Kalisalz durch Schmelzen von 5 Th. Natronsalpeter mit 6 Th. Blei, Auslaugen mit heißem Wasser, Sättigen mit Kohlensäure und starkes Eindampfen. Die von dem ausgeschiedenen kohlen. und salpeters. Natron und dem kohlen. Blei getrennte Mutterlauge wird eingetrocknet und der Rückstand mit viel absolutem Alkohol ausgekocht. Das Filtrat hinterläßt nach dem Abdestilliren des Alkohols das salpetrigs. Natron als weißes, krystallinisches, etwas zerfließliches Pulver. Es krystallisirt aus Wasser beim langsamen Verdunsten in schönen, durchsichtigen Rhomboëdern. Die concentrirte wässrige Lösung wird durch absoluten Alkohol nicht gefällt. *Salpetrigs. Baryt*,  $\text{BaO}, \text{NO}_2, \text{HO}$ , erhält man am vortheilhaftesten durch Schmelzen von salpeters. Baryt in einem hessischen Tiegel bei niedriger Temperatur bis zum Dickflüssigwerden der Masse und Behandeln der in viel Wasser gelösten (hauptsächlich Aetzbaryt und salpetrigs. Baryt enthaltenden) Masse mit aus Stärke und Salpetersäure entwickelter Untersalpetersäure, bis die Lösung nur noch schwach alkalisch reagirt. Man entfernt dann den Aetzbaryt durch Einleiten von Kohlensäure, verdampft und erwärmt die vom salpeters. Salz getrennte Mutterlauge mit 2 Vol. 90procentigen Alkohols. Die nach dem Abdestilliren des Alkohols bleibende sehr concentrirte gelbe Lösung setzt nach dem Verdampfen feine Nadeln oder beim Ueberschichten mit absolutem Alkohol größere sechseitige

Salpetrigs.  
Salz.



Salpetrige.  
Salze.

Säulen mit sechseckiger Pyramide ab. Auch durch Behandlung von in 12 Th. Wasser vertheiltem kohlen. Baryt mit Untersalpetersäure bis zur unvollständigen Lösung läßt sich das Salz gewinnen. Leitet man ein Gemenge von Luft und Stickoxyd in Barytwasser, so entsteht neben salpetrige. auch salpeters. Salz. Der salpetrige. Baryt ist neutral, luftbeständig, äußerst leicht in Wasser, schwer in 90procentigem Alkohol und fast nicht in absolutem Alkohol löslich. *Salpetrige. Strontian*,  $\text{SrO}, \text{NO}_3, \text{HO}$ , bildet in derselben Weise dargestellt fächerartig zusammengefügte Nadeln oder bei langsamem Verdunsten luftbeständige Octäeder. Das Salz ist ebenfalls neutral und ziemlich leicht in 90procentigem Alkohol löslich. *Salpetrige. Kalk*,  $\text{CaO}, \text{NO}_3, \text{HO}$ , durch Wechselzersetzung aus dem Silbersalz erhalten, ist eine krystallinische an der Luft zerfließliche Masse. *Salpetrige. Magnesia*,  $\text{MgO}, \text{NO}_3 + 2\text{HO}$  (Lang fand  $3\text{HO}$ ), durch Zersetzung von Bittersalz mit salpetrige. Baryt bereitet, bleibt beim Verdunsten im leeren Raum als blätterige, sehr zerfließliche, in absolutem Alkohol leicht lösliche Masse. *Salpetrige. Nickeloxydul*,  $2\text{NiO}, \text{NO}_3$ , bildet, in analoger Weise wie das Magnesiasalz dargestellt, eine schaumige oder gallertartige Masse, deren Lösung schon bei gewöhnlicher Temperatur unter Entwicklung von Stickoxyd grünes basisches Salz von obiger Zusammensetzung abscheidet. Die eben so erhaltene Lösung von *salpetrige. Kobaltoxydul* zerfällt beim Erwärmen unter Abscheidung von schwarzem, basisch-salpetrige. Kobaltoxyd und Entwicklung von Stickoxyd; beim Verdunsten im leeren Raum bleibt eine rothe, aus salpetrige. Kobaltoxyd und -Oxydul bestehende Salzmasse. *Salpetrige. Zinkoxyd*,  $2\text{ZnO}, \text{NO}_3$ , bleibt beim Verdunsten der Lösung und Behandeln mit Wasser in weißen Blättchen. *Salpetrige. Cadmiumoxyd* wird durch Verdunsten im leeren Raum als rühe zerfließliche Masse erhalten, welche mit Wasser ein weißes Pulver von der Formel  $2\text{CdO}, \text{NO}_3$  abscheidet. *Salpetrige. Kupferoxyd* ist eine grüne, schon bei gewöhnlicher Tem-

peratur Stickoxyd entwickelnde Lösung, die beim Verdunsten blaue glänzende Blättchen von der Formel  $2\text{CuO}, \text{NO}_3$  absetzt. *Salpetrigs. Nickeloxyd-Kali*,  $\text{NiO}, \text{NO}_3 + 2(\text{KO}, \text{NO}_3)$ , krystallisirt aus einer Mischung von salpetrigs. Nickel mit überschüssigem salpetrigs. Kali in rothbraun gefärbten Octaëdern. Sehr concentrirte Lösungen erzeugen einen braungelben krystallinischen Niederschlag. Das luftbeständige Salz ist unlöslich in Alkohol, leicht löslich in Wasser und zerfällt beim Erwärmen damit in Stickoxydgas und sich abscheidendes grünes basisch-salpetrigs. Salz. Die klar bleibende Mischung von salpetrigs. Nickel und salpetrigs. Baryt scheidet bei Zusatz von salpetrigs. Kali auch bei grosser Verdünnung das rothgelbe, von Lang analysirte Salz  $\text{KO}, \text{NO}_3 + \text{BaO}, \text{NO}_3 + \text{NiO}, \text{NO}_3$  aus. Salpetrigs. Nickeloxydul-Natron liess sich nicht darstellen. Durch Verdunsten einer Mischung von salpetrigs. Zink und salpetrigs. Kali bilden sich der Form nach verschiedene Doppelsalze; für das eine ermittelte Lang die Formel  $\text{KO}, \text{NO}_3 + \text{ZnO}, \text{NO}_3 + \text{HO}$ . *Salpetrigs. Cadmiumoxyd-Kali*,  $2(\text{CdO}, \text{NO}_3) + \text{KO}, \text{NO}_3$ , scheidet sich aus einer Mischung des Cadmiumsalzes mit überschüssigem salpetrigs. Kali zuerst in gelblichen Würfeln aus, die beim Umkrystallisiren in farblose, an der Luft nicht veränderliche, in Alkohol schwerlösliche Hexaëder übergehen. Die Mutterlauge enthält ein zweites, in prismenförmigen Krystallen anschliessendes Salz, wahrscheinlich das von Lang analysirte mit der Formel  $\text{KO}, \text{NO}_3 + \text{CdO}, \text{NO}_3$ . *Salpetrigs. Bleioxyd-Kali*,  $4(\text{PbO}, \text{NO}_3) + 3(\text{KO}, \text{NO}_3) + 3\text{HO}$ , scheidet sich beim Verdunsten einer Mischung von salpetrigs. Kali mit salpetrigs. oder essigs. Bleioxyd in nadel förmigen Krystallen ab, die aus heissem Wasser in schönen orangegelben sechsseitigen Prismen anschliessen. Das Salz ist luftbeständig, leicht in Wasser, wie auch in Alkohol löslich. *Salpetrigs. Kupferoxyd-Kali*,  $2(\text{CuO}, \text{NO}_3) + 3(\text{KO}, \text{NO}_3) + \text{HO}$ , krystallisirt unter der Luftpumpe aus der grünen, durch Zersetzung von Kupfervitriol mit sal-

Salpetrigs.  
Salze.

petrigs. Baryt erhaltenen Lösung in dünnen, im reflectirten Licht schwarzen, im durchfallenden dunkelgrünen Prismen. Die Lösung zersetzt sich leicht unter Abscheidung von halb-salpetrigs. Kupferoxyd. Das Salz ist luftbeständig, leicht in Wasser, schwerer in Alkohol löslich. *Salpetrigs. Silberoxyd-Kali*,  $\text{AgO}, \text{NO}_2 + \text{KO}, \text{NO}_2 + \text{HO}$ , krystallisirt aus einer mit festem salpetrigs. Silber bei 60° bis 70° gesättigten, concentrirten Lösung von salpetrigs. Kali in gelben, luftbeständigen, rhombischen Tafeln oder Prismen, welche in der Wärme wie durch Wasser in die beiden einfachen Salze zerfallen. Lang fand für das Salz die gleiche Formel.

Verbin-  
dungen von  
salpetriger  
(und chlor-  
salpetriger)  
Säure mit  
Chlor-  
metallen.

Verbindungen einiger Chlormetalle mit salpetriger und chlorsalpetriger Säure hat R. Weber (1) dargestellt. Kuhlmann's Angabe (2), wonach Stickoxyd von Zinnchlorid unter Bildung einer festen gelben Verbindung absorbirt werden soll, fand Weber nicht bestätigt, sofern selbst bei mehrtägigem Contact mit reinem Stickoxyd Zinnchlorid nichts davon aufnahm. Er vermuthet, daß bei Kuhlmann's Versuchen in Folge von Luftzutritt höhere Oxyde des Stickstoffs gebildet worden seien. In der That absorbiren sowohl Zinnchlorid als Titanchlorid und mehrere Sesquichloride Untersalpetersäuredämpfe (aus trockenem salpetersaurem Bleioxyd entwickelt und durch Chlorcalcium getrocknet) leicht und unter lebhafter Wärmeentwicklung. Wird das Ueberleiten der Dämpfe bis zur Sättigung fortgesetzt, so erhält man hellgelbe, an der Luft nicht rauchende, aber zerfließliche Krusten, die beim Erhitzen in verschlossenen Gefäßen zersetzt werden, wobei Metalloxyd zurückbleibt, während flüchtige Verbindungen, vielleicht Gemenge der ursprünglichen und der weiter

(1) Pogg. Ann. CXVIII, 471; Berl. Acad. Ber. 1863, 89; J. pr. Chem. LXXXIX, 148; Chem. Centr. 1863, 469; im Ausz. Bull. soc. chim. V, 445; Instit. 1863, 279. — (2) L. Gmelin's Handbuch, 4. Aufl., III, 88.

unten zu besprechenden, sublimiren; durch Wasser werden sie unter Entwicklung von Stickoxyd zerlegt. Weber erhielt in der angegebenen Weise eine Zinnverbindung von der Formel  $\text{SnCl}_2 + \text{NO}_2$  (die Oxydationsstufe des Stickstoffs wurde ermittelt durch Erhitzen der Verbindung mit einer angesäuerten Lösung von Eisenoxydulsalz bis zur Verjagung des Stickoxyds und Bestimmung des gebildeten Eisenoxyds; die Formel verlangt Sn 34,7; Cl 42,4; (oxydirender Sauerstoff) O 4,8 pC.; gefunden wurden Sn 33,3 bis 34,5; Cl 38,7 bis 39,0; O 3,7 bis 3,9 pC. (1). Eine entsprechende Titanverbindung, gleichfalls ein fester hellgelber Körper, lieferte ihrer leichten Zersetzbarkeit wegen keine übereinstimmenden analytischen Resultate. Dasselbe gilt für einige Sesquichloride (es ist nicht angegeben welche), deren schmelzbare, nicht unzersetzt flüchtige Verbindungen nicht weiter untersucht wurden. — Eine andere Gruppe von Verbindungen entsteht bei der Einwirkung der Dämpfe von sehr concentrirtem Königswasser (durch Erhitzen ausgetrieben und durch Chlorcalcium getrocknet) auf dieselben Chlormetalle. Als Product der Reaction, die ebenfalls unter bedeutender, bis zur Schmelzung der neuen Körper steigender Temperaturerhöhung stattfindet, erhält man Verbindungen, welche beständiger sind als die vorhergehenden, ohne Zersetzung verflüchtigt werden können und krystallinisch sublimiren. Sie rauchen, wenn vollständig gesättigt, ebenfalls nicht an der Luft, zerfließen darin jedoch schnell und lösen sich in Wasser unter Entwicklung von Stickoxyd. Die Zinnverbindung ist hellgelb und sublimirt in diamantglänzenden Octaëdern; ihre Zusammensetzung entspricht der Formel  $\text{SnCl}_2 + \text{NO}_2\text{Cl}$  (die Bestimmung des in der chlorsalpetrigen Säure enthaltenen Chlors geschah nach dem oben angegebenen Verfahren; die Formel verlangt: Sn 29,8

Verbindungen von salpetriger (und chlorsalpetriger) Säure mit Chlormetallen.

(1) Vgl. die abweichenden Resultate von Hampe, S. 166.

Verbin-  
dungen von  
salpetriger  
(und chlor-  
salpetriger)  
Säure mit  
Chlor-  
metallen.

pC.; Cl 54,6 pC.; O [dem Cl der chlorsalpetrigen Säure entsprechend] 4,1 pC.; gefunden wurden: Sn 29,4 bis 30,4 pC.; Cl 53,3 bis 53,6 pC.; O [für Cl] 3,9 bis 4,3 pC.). Die entsprechende Titanverbindung ist tief citrongelb, krystallinisch; ihre Zusammensetzung entspricht der Formel  $\text{TiCl}_2 + \text{NO}_2\text{Cl}$ . Chlorsilicium vereinigt sich weder mit salpetriger noch mit chlorsalpetriger Säure, die zwar in geringer Menge unter gelbrother Färbung absorbiert, beim Erwärmen aber wieder ausgetrieben werden. Dagegen geben einige Sesquichloride Verbindungen, welche in ihrem allgemeinen Verhalten mit dem der obigen übereinstimmen, leicht schmelzbar und ohne Zersetzung flüchtig sind. Die Aluminiumverbindung  $\text{Al}_2\text{Cl}_3 + \text{NO}_2\text{Cl}$  ist fast farblos; die Eisenverbindung  $\text{Fe}_2\text{Cl}_3 + \text{NO}_2\text{Cl}$  ist dunkelgefärbt und höchst zerfließlich. — Verbindungen der beiden Säuren mit Monochloriden konnte Weber nicht erhalten.

W. Hampe (1) kam bezüglich der Kuhlmann'schen Verbindung von Zinnchlorid mit Stickoxyd zu demselben negativen Resultat wie Weber; bei Anwendung von lufthaltendem Stickoxydgas und am leichtesten mit Untersalpetersäuredämpfen (aus salpeters. Blei entwickelt) erhielt Er dagegen gleichfalls ein festes Product, welches sich beim Erhitzen in zurückbleibendes Zinnoxid und eine neue flüchtige Verbindung zerlegt und das Er demnach als ein bloßes Gemenge betrachtet. Die flüchtige Verbindung sublimiert in festen krystallinischen Rinden, raucht nicht an der Luft, wird aber durch die Feuchtigkeit derselben zersetzt und verhält sich auch gegen Wasser ganz wie die von Weber beschriebenen Verbindungen. Ihre Zusammensetzung fand Hampe der Formel  $3\text{SnCl}_2 + 2\text{NO}_2\text{Cl}$  entsprechend (berechnet Sn 33,61; Cl 54,80 pC.; gefunden im Mittel von vier Bestimmungen: Sn

(1) Zeitschr. Chem. Pharm. 1868, 62; Ann. Ch. Pharm. CXXVI, 48; J. pr. Chem. XC, 806; im Ausz. Chem. Centr. 1868, 700.

33,61; Cl 54,34 pC.); ihre Bildung erklärt sich nach Ihm aus der Gleichung :



Ganz analoge Erscheinungen beobachtete Hampe mit Titanchlorid; die neue Verbindung sublimirt in gelben Krystallen mit Würfel- und Octaëderflächen und hat die Formel  $3\text{TiCl}_2 + 2\text{NO}_2\text{Cl}$  (berechnet Ti 17,91; Cl 67,76 pC.; gefunden im Mittel von 3 Versuchen Ti 18,21; Cl 67,76 pC.).

E. Bohlig (1) hat Beobachtungen über die Form, Atmosphärische Luft. in welcher das Ammoniak in der atmosphärischen Luft vorkommt und über die Bedingungen der Bildung des salpetrigs. Ammoniaks mitgetheilt. Zur Nachweisung von freiem und von kohlen. Ammoniak hält Derselbe eine Lösung von Quecksilberchlorid (1 : 30) für das empfindlichste Reagens, insofern dasselbe in Wasser, welches nur  $\frac{1}{200,000}$  jener Basis enthält, in beiden Fällen noch eine deutliche weiße Trübung giebt; andere Ammoniaksalze zeigen die Reaction nur dann, wenn man der Lösung wenig reines Aetzkali oder kohlen. Kali zusetzt. 40 CC. reinen ammoniakfreien Wassers (wie das mancher Quellen, destillirtes ist fast stets ammoniakhaltig) blieben mit 5 Tropfen Sublimatlösung und ebensoviel einer Lösung von reinem kohlen. Kali (1 : 50) bei Luftabschluss tagelang vollkommen klar; bei gröfseren Mengen der beiden Salze scheidet sich Quecksilberoxyd ab. — Bohlig führt für die Empfindlichkeit dieser Reaction an, dafs in Lösungen von salpeters. oder salpetrigs. Ammoniak die Base noch nachgewiesen werden könne, wenn dies für die Säuren nach Schönbein's Verfahren (2) nicht mehr gelinge. — Bohlig fand andererseits, dafs salpetrigs. Ammoniak in sehr verdünnter Lösung ohne merkliche Zer-

(1) Ann. Ch. Pharm. CXXV, 21; Bull. soc. chim. V, 368; Sill. Am. J. [2] XXXV, 428. — (2) Jahresber. f. 1861, 154. Schönbein giebt dort die Empfindlichkeit auf  $\frac{1}{1,000,000}$  an.

Atmosphäri-  
sche Luft.

setzung im Dampfbade anhaltend auf 100° erhitzt werden kann und daß die bekannte Zersetzbarkeit desselben nur für concentrirte Lösungen gilt; beim Verdampfen zur Trockne ist sie eine vollständige. Da salpeters. Ammoniak hierbei nicht verändert wird, so lassen sich beide Säuren durch dieses Verhalten leicht unterscheiden. — Bohlig fand nun nach diesen Prüfungsmethoden im Regenwasser sowohl als in der Luft nur salpetrigs., aber weder salpeters. noch kohlenst. Ammoniak. Reines Quellwasser, das keine nachweisbare Spur von Ammoniak enthielt, ergab, so oft die Destillation nach vorhergegangener Unterbrechung erneuert wurde, einen Gehalt an Ammoniak im ersten Destillat; ein solcher fand sich auch im Destillat, wenn während der Destillation ein Strom von gewöhnlicher Luft durch die Blase geleitet wurde, nicht aber dann, wenn die Luft vorher durch concentrirte Schwefelsäure und durch eine Röhre mit Kalihydrat geleitet war. Salpetrige Säure wurde hierbei in Quellwasser nicht aufgefunden, nach Bohlig's Annahme wegen ungenügender Empfindlichkeit der Schönbein'schen Reaction. — Erhitzt man reines Wasser in einem Kolben anhaltend zum Sieden, so zeigt der Rückstand einen Ammoniakgehalt ebenfalls nur, wenn während des Erkaltens gewöhnliche, nicht aber wenn auf die angegebene Weise gereinigte Luft Zutrat. — Bohlig führt noch andere Versuche an, welche ihm wie die obigen beweisen, daß unter allen von Schönbein beobachteten Umständen (1) nicht eine Bildung von salpetrigs. Ammoniak aus Stickstoff und den Elementen des Wassers, welche er für unwahrscheinlich hält, sondern nur die Condensation desselben aus der atmosphärischen Luft stattgefunden habe. Er spricht als aus Seinen Versuchen mit Bestimmtheit hervorgehend noch aus, daß salpetrigs. Ammoniak ursprünglich überall bei

(1) Jahresber. f. 1862, 95 ff.

dem Zusammentreffen von Ozon mit Stickstoff oder mit atmosphärischer Luft, sowie bei jeder Verbrennung in freier Luft entstehe. Doch giebt Er an einer anderen Stelle an, daß die bei der Verbrennung von Wasserstoff, Leuchtgas oder Weingeist condensirten Producte reich an freier Untersalpetersäure waren und betrachtet den sehr geringen Gehalt derselben an Ammoniak als aus der atmosphärischen Luft stammend.

Liebig (1) hat in einer Bemerkung zu Bohlrig's Mittheilung hervorgehoben, daß die wesentlichsten, auf Nachweisung und Vorkommen des salpetrigs. Ammoniaks bestätigten Thatsachen von Schönbein aufgefunden worden sind. Er macht darauf aufmerksam, daß nach Böttger's Beobachtungen (2) bei Verbrennungen allerdings salpetrigs. Ammoniak entsteht; daß das bei der langsamen Verbrennung von Phosphor in einem beschränkten Volum von feuchter Luft auftretende salpetrigs. Ammoniak nicht wohl von einem Gehalt der Luft an diesem Salz oder an Ammoniak abgeleitet werden kann, und ferner, daß die von Bohlrig ausgeführten Destillationsversuche unter ganz anderen Bedingungen stattfanden, als die von Schönbein, wenn auch der Ursprung des salpetrigs. Ammoniaks in letzteren noch eine offene Frage sei. — Bezüglich des von Bohlrig nie aufgefundenen Gehaltes der Luft an kohlen. Ammoniak erinnert Liebig an Boussingault's entgegenstehende Angaben (3).

A. Schöyen (4) kam bezüglich desselben Gegenstandes zu Resultaten, welche von denen Bohlrig's abweichen. Er fand zunächst, daß auch die Nachweisung des reinen und des kohlen. Ammoniaks mittelst Quecksilberchlorid nur bei Zusatz von kohlen. Alkali eine genügende Empfindlichkeit hat, weil der hierbei entstehende

(1) Ann. Ch. Pharm. CXXV, 83. — (2) Jahresber. f. 1861, 158. —

(3) Jahresber. f. 1858, 706; vgl. auch Jahresber. f. 1854, 157. —

(4) Zeitschr. anal. Chem. II, 820.



Atmosphärische Luft.

Niederschlag eine andere, viel weniger lösliche Verbindung ist, als der durch Ammoniak gefällte (1). Zur Nachweisung des Ammoniaks setzt Schöyen etwa 100 CC. Wasser 15 Tropfen Quecksilberchloridlösung (1 : 30) und ebensoviel einer Lösung von kohlen. Kali (1 : 50) zu; zur Nachweisung der salpetrigen Säure 3 CC. dünnen Stärkekleister, 1 CC. verdünnte Schwefelsäure (1 : 6) und 10 Tropfen Jodkaliumlösung (1 : 10). Die Empfindlichkeitsgrenze der Reaction auf Ammoniak ohne Zusatz von kohlen. Alkali fand Er wie Bohlig bei  $\frac{1}{200,000}$ , nach dem angegebenen Verfahren dagegen bei  $\frac{1}{16,000,000}$ ; die der Reaction auf salpetrige Säure war bei  $\frac{1}{10,000,000}$  noch nicht erreicht: eine so weit verdünnte Lösung von salpetrigs. Salz zeigt (neben einem Gegenversuch mit reinem Wasser) die Bläunung noch nach 12 stündigem Stehen. Schöyen betrachtet hiernach Bohlig's Schlusfolgerungen bezüglich der Anwesenheit von kohlen. oder salpetrigs. Ammoniak als auf unrichtiger Grundlage beruhend. Da sich Ihm bei wiederholten vergleichenden Versuchen mit Regenwasser ergab, daß nur ein kleiner Theil des darin enthaltenen Ammoniaks als salpetrigs. Salz zugegen ist, so schließt Er auf das Stattfinden desselben Verhältnisses für den Ammoniakgehalt der atmosphärischen Luft und findet es damit im Einklange stehend, daß Bohlig meistens nur die Nachweisung des Ammoniaks und nicht die der salpetrigen Säure gelungen ist. — Die Beständigkeit des salpetrigs. Ammoniaks in verdünnten Lösungen hat Schöyen bestätigt; es blieb unzersetzt und vollständig im Rückstand, wenn von einer  $\frac{1}{100,000}$  enthaltenden Lösung die Hälfte abdestillirt wurde; auch bei Lösungen von  $\frac{1}{500}$

(1) Schöyen fand diesen Niederschlag der empirischen Formel  $\text{NHg}_4\text{ClH}_2\text{O}_2$  entsprechend zusammengesetzt und im Verhalten mit der von Kane (Gmelin's Handbuch, 5. Aufl., III, 545) beschriebenen Verbindung im Allgemeinen übereinstimmend; er weicht jedoch darin von jener ab, daß er beim Erhitzen mit Kalilauge Ammoniak entwickelt.

Gehalt ergab die Destillation bis zur Hälfte nur einen unerheblichen Verlust.

E. Reichardt (1) fand in Hagel (die Körner bestanden zum Theil aus glasigem Kern und fast milchweisser Hülle, zum Theil aus milchweissem Kern und glasier Hülle; das spec. Gew. der ersteren war = 0,9285, das der anderen = 0,9234) keine salpetrige Säure; der Gehalt an Ammoniak betrug für 1,000000 Th. Hagel 3,247 Th., der Gehalt an Salpetersäure in derselben Menge 0,526 Th. (2).

F. A. Flückiger (3) hat über das Verhalten des Ammoniak. Ammoniaks zu einigen Metalloiden Mittheilung gemacht. — Bestätigend des Schwefels fand Er Brunner's Angaben (4) für niedere Temperaturen bestätigt; jedoch zeigt nach Ihm die bei 60°.65° erhaltene gelblich gefärbte Flüssigkeit nicht die Reactionen der Schwefelmetalle (5); sie hinterlässt beim Verdunsten einen geringen Rückstand von unterschweflig. Salz, auch dann, wenn der angewandte Schwefel auf's Sorgfältigste gereinigt war (vgl. S. 149). — Wird wässriges Ammoniak von 0,885 spec. Gew. mit  $\frac{1}{8}$  seines Gewichtes an reinem Schwefelpulver in einer zugeschmolzenen Glasröhre mehrere Tage auf 90°-100° erhitzt, so löst sich der Schwefel bis auf einen geringen kohligen Rückstand allmählig auf. Die Lösung ist braunroth, nicht dickflüssig, raucht nicht an der Luft und setzt selbst bei 0° nur wenig octaëdrischen Schwefel ab; beim Ausgießen erstarrt sie theilweise durch ausgeschiedenen krystallinischen Schwefel,

(1) Mittheil. der Versuchsstation Jena, aus der Zeitschr. f. deutsche Landwirthschaft 1868, Heft 10. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1851, 330; f. 1856, 308; f. 1858, 108 u. 104. — (3) Vierteljahrsschr. pr. Pharm. XII, 821; Chem. Centr. 1863, 515; Zeitschr. anal. Chem. II, 398; im Ausz. J. pharm. [8] XLV, 458. — (4) Jahresber. f. 1858, 84. — (5) Nach Fresenius (Zeitschr. anal. Chem. II, 398) enthält dagegen auch die bei 60°-65° dargestellte Lösung Schwefelammonium, sofern sie sich mit Nitroprussidnatrium bläut, Bleisalze rothgelb und ihr Dampf Bleipapier dunkel färbt.

**Ammoniak.** behält jedoch eine braungelbe Farbe. (Der ausgeschiedene Schwefel ist in Schwefelkohlenstoff vollkommen löslich.) Mischt man die concentrirte Lösung mit absolutem Alkohol, so schlagen sich bald Krystallblättchen von unterschweifigs. Ammoniak nieder; die davon getrennte Lösung scheidet sich in eine obere farblose und eine untere rothgelbe Schicht, aus welcher allmählig Schwefel in spiefsigen farblosen Krystallen anschießt, die erst beim Trocknen und Erwärmen die gewöhnliche Schwefelfarbe annehmen. In einer Retorte erhitzt giebt die alkoholische Mischung Schwefelammonium aus. — Die Lösung enthält, sie mag gesättigt sein oder nicht, vorzugsweise die höheren Schwefelungsstufen des Ammoniums; beim Verdunsten im Wasserbade hinterläßt sie einen Rückstand, der bei der vollkommen gesättigten  $\frac{1}{4}$  ihres Gewichtes beträgt und bei der Behandlung mit Wasser in Schwefel und unterschweifigs. Ammoniak zerfällt, welches letztere aus dem Filtrat in großen Krystallen erhalten wird, deren Zusammensetzung der Formel  $3(\text{NH}_4\text{O}, \text{S}_2\text{O}_3) + \text{HO}$  entspricht. (Eine gesättigte Lösung ergab bei raschem Eindampfen im Wasserbade 7,7 pC. ihres Gewichtes an diesem Salz.) — **Flückiger** verdeutlicht den Vorgang bei der Einwirkung von Ammoniak auf Schwefel, welchen Er dem bei der Einwirkung der fixen Alkalien für ganz analog hält, durch die Gleichung:  $3(\text{NH}_3, \text{HO}) + 14\text{S} + x\text{S} = \text{NH}_4\text{O}, \text{S}_2\text{O}_3 + \text{NH}_4\text{S}_5 + \text{NH}_4\text{S}_7 + x\text{S}$ , in welcher  $x\text{S}$  gelösten, nicht gebundenen Schwefel bezeichnet. — Mit Ammoniak gesättigter absoluter Alkohol giebt bei gleicher Behandlung nur geringe Mengen von Schwefelammonium, aber kein unterschweifigs. Salz; aus der dunkel gefärbten Lösung schießen beim Verdunsten zuerst farblose silberglänzende Krystalle von reinem Schwefel an, zur Trockne verdampft hinterläßt sie einen geringen dunkelbraunen, in Weingeist löslichen und nicht näher untersuchten Rückstand. — **Selen** gab beim Erhitzen mit wässrigem Ammoniak in geschlossenen Röhren eine farblose Lösung von Selenammo-

nium und wenig selenigs. Ammoniak (1). — *Tellur*. gab reichlich tellurigs. Salz. — Auf amorphen *Phosphor* wirkt Ammoniak nicht ein; gewöhnlicher giebt allmählig Phosphorwasserstoff und Phosphoroxydammoniak; letztere Verbindung erscheint bei Anwendung von weingeistigem Ammoniak als tiefschwarze, an die Wände der Röhre angelegte metallische Haut und wird durch kochende Schwefelsäure und Kalilauge nicht zersetzt, wodurch sie sich von der mit wässrigem Ammoniak dargestellten unterscheidet.

*Jacobsen* (2) empfiehlt, Jodammonium durch Mischen heiss gesättigter Lösungen gleicher Aequivalente von schwefels. Ammoniak und Jodkalium, Zusatz von Alkohol (15 pC. des angewandten Wassers) nach dem Erkalten und Verdunsten der nach 12stündigem Stehen filtrirten Lösung darzustellen. Während des Verdunstens ist die Flüssigkeit vor sauren Dämpfen zu schützen und durch zeitweise zugesetztes Ammoniak alkalisch zu erhalten. Aus der Mutterlauge kann ein Rückhalt von schwefels. Kali durch abermaligen Zusatz von Alkohol abgeschieden werden.

Jod-  
ammonium.

Vermischt man, nach *Fr. Guthrie* (3), eine gesättigte Lösung eines leicht löslichen Ammoniaksalzes (salpeters. oder kohlens. Ammoniak) mit etwa  $\frac{1}{2}$  Aeq. Kalihydrat, und dann, unter fortwährendem Umschütteln und unter Vermeidung eines Ueberschusses, mit kleinen Mengen von fein zerriebenem Jod, so scheidet sich unter der fast farblos bleibenden Salzlösung sogleich eine bräunlich-schwarze, bewegliche Flüssigkeit ab, welche der Analyse zufolge *Jodammoniumjodid*,  $\text{NH}_4\text{J}_2 = (\text{NH}_4\text{J})\text{J}$ , ist. An trockener Luft zerfällt diese Verbindung in Ammoniak.

Jod-  
ammonium-  
jodid.

(1) Vgl. *L. Gmelin's Handbuch*, 4. Aufl., I, 875. — (2) *Aus chem.-techn. Repertorium* 1862 in *N. Jahrb. Pharm.* XX, 90; *Chem. Centr.* 1864, 192; *Bull. soc. chim.* VI, 237; *J. pharm.* [3] XLV, 111; *Chem. News* IX, 169. — (3) *Chem. Soc. J.* [2] I, 239; *Chem. Centr.* 1864, 86; *Zeitschr. Chem. Pharm.* 1863, 596.

Jod-  
ammonium-  
jodid.

und Jod; beim Schütteln mit Quecksilber entsteht nach der Gleichung:  $\text{NH}_3\text{J}_2 + 2\text{Hg} = \text{NH}_3 + 2\text{HgJ}$ , Ammoniak und Quecksilberjodid; in Berührung mit Wasser bildet sich nach der Gleichung:  $2\text{NH}_3\text{J}_2 = \text{NHJ}_2 + \text{NH}_4\text{J} + \text{HJ}$  unter Abscheidung von Jodstickstoff eine Lösung von Jodwasserstoff und Jodammonium unter gleichzeitiger Entwicklung von reinem Stickgas, sofern ein Theil des Jodstickstoffs (mit der Jodwasserstoffsäure) nach der Gleichung  $\text{NHJ}_2 = \text{N} + \text{J} + \text{HJ}$  zerfällt. Alkalien bedingen dieselbe Zersetzung wie Wasser, nur energischer. Mit Säuren entsteht sogleich ein Ammoniaksalz neben freiem Jod, z. B.  $\text{NH}_3\text{J}_2 + \text{HCl} = \text{NH}_4\text{Cl} + \text{J}_2$ . Die analoge Zersetzung mit verdünnter Schwefelsäure dient zur Analyse der Verbindung. Fügt man eine gesättigte Lösung von Jod in Jodkalium zu der Mischung von salpeters. Ammoniak und Kalihydrat, so entstehen öartige Tropfen einer mit dem Jodammoniumjodid wahrscheinlich identischen Verbindung. Das Jodammoniumjodid löst sich in Aether, Alkohol, Schwefelkohlenstoff, Jodkalium und auch, wiewohl schwieriger, in Chloroform. Der bei fractionirter Lösung in Chloroform zurückbleibende Theil hat dieselbe Zusammensetzung wie die aufgelöste Portion, zum Beweis, daß die Verbindung kein Gemenge ist. Beim Erhitzen wird dieselbe theilweise zersetzt in Jod und in eine jodhaltige Flüssigkeit, wahrscheinlich Millons' oder Bineau's Jodammoniak,  $\text{NH}_3\text{J}$  oder  $3\text{NH}_3, \text{J}_2$  (1).

Chlor-  
ammonium.

R. Fittig (2) hat gezeigt, daß aus einer wässrigen Lösung von Salmiak beim Sieden etwas Ammoniak entweicht, dessen (im Ganzen etwa  $\frac{1}{2}$  pC. des Ammoniakgehaltes des Salmiaks betragende) Menge mit der Dauer des Siedens oder vielmehr mit der Anhäufung freier Salzsäure in der siedenden Flüssigkeit stetig abnimmt (3). —

(1) L. Gmelin's Handbuch der Chemie, 4. Aufl., I, 878. —

(2) Ann. Ch. Pharm. CXXVIII, 189; Chem. Centr. 1864, 274; Zeitschr. anal. Chem. II, 349; Bull. soc. chim. VI, 348. — (3) Vgl. auch Jahresber. f. 1859, 118.

Ueber das Verhalten des Salmiaks in höherer Temperatur vgl. S. 37.

W. Heldt (1) hat den Beweis zu führen gesucht, daß die sogenannte Passivität der Metalle (2) nicht auf einem eigenthümlichen Polarisationszustande beruht. Die bei der Einwirkung von Salpetersäure auf Metalle beobachteten Erscheinungen, welche durch den passiven Zustand erklärt werden, finden nach Heldt nur bei solchen Metallen statt, deren salpeters. Salze in concentrirter Salpetersäure unlöslich sind oder welche durch Salpetersäure in unlösliche Oxyde verwandelt werden; sie beruhen unter allen Umständen auf der Bildung einer feinen, für die Säure undurchdringlichen Schichte von Oxyd oder von salpeters. Salz, welche das Metall überzieht. Wird diese durch Waschen oder mechanisches Ablösen entfernt, so zeigt das bloßgelegte reine Metall wieder durchaus das gewöhnliche Verhalten. Diejenigen Metalle, deren salpeters. Salze in concentrirter Salpetersäure nicht unlöslich sind, nehmen durch Eintauchen in dieselbe den passiven Zustand nicht an, allein auch bei diesen können die nämlichen Erscheinungen durch Erniedrigung der Temperatur, oder durch Zusatz einer Flüssigkeit, worin die salpeters. Salze nicht löslich sind, hervorgerufen werden. Zink wird z. B. nur wenig, Quecksilber gar nicht von concentrirter Salpetersäure angegriffen, wenn man derselben absoluten Alkohol zusetzt; andererseits wird Zink bei  $-18^{\circ}$  nicht, heftig dagegen bei gewöhnlicher Temperatur von Salpetersäurehydrat oxydirt. — Setzt man Zinn, Blei, Kupfer, Wismuth, Eisen oder Silber in Berührung mit Platin der Einwirkung von concentrirter Salpetersäure aus, so schlägt sich auf den ersteren ohne alle Gasentwicklung sogleich der erwähnte dünne Ueberzug nieder und jede weitere Einwirkung ist

Metalle im  
Allgemei-  
nen.  
Passivität  
der Metalle.

(1) J. pr. Chem. XC, 257; im Ausz. Chem. Centr. 1864, 424. —

(2) Vgl. L. Gmelin's Handbuch, 4. Aufl., I, 312 ff.; ferner Jahresber. f. 1847 u. 48, 284; f. 1849, 206; f. 1852, 988; f. 1853, 278.

Passivität  
der Metalle.

damit aufgehoben. In verdünnter Säure findet diese Erscheinung, sofern sich das salpeters. Salz löst, nicht statt. — Heldt hebt andererseits hervor, daß die concentrirteste Salpetersäure eine sehr beständige Verbindung ist, deren Zersetzung durch ein Metall eine sehr groÙe Verwandtschaft desselben zu Sauerstoff voraussetzt. Vergrößerung der Oberfläche des Metalls erleichtert deshalb die Zersetzung und in derselben Weise wirkt Verdünnung der Säure. Gepulvertes Zinn und Wismuth werden von Salpetersäuremonohydrat mit Heftigkeit oxydirt, gepulvertes Eisen verhält sich eben so gegen Säure von 1,4 spec. Gew. Setzt man der concentrirtesten Salpetersäure salpetrige Säure zu oder leitet man Stickoxyd in dieselbe, so oxydirt sie einige Metalle sogleich, die nicht weiter angegriffen werden, sowie durch Zusatz von Eisenvitriol das Stickoxyd gebunden wird. — Auch beim Eintauchen von Eisen in Lösungen von salpeters. Kupfer, Blei, Silber oder Quecksilber konnte Heldt einen passiven Zustand nicht wahrnehmen; das Metall verhielt sich, wenn die Oberfläche sorgfältig gereinigt wurde, ganz wie gewöhnliches, nicht passives (das electrische Verhalten wurde jedoch nicht geprüft). — Silber und Kupfer werden durch Eisen aus ihrer salpeters. Lösung um so schwieriger gefällt, je concentrirter dieselbe ist; auch hier wird die Einwirkung durch Vergrößerung der wirksamen Oberfläche (pulveriges Eisen) erleichtert. — Bezüglich der speciellen Angaben Heldt's über das Verhalten der oben genannten Metalle zu Salpetersäure unter verschiedenen Bedingungen, sowie Seiner Interpretation früherer Beobachtungen Anderer verweisen wir auf die Abhandlung.

Quadrant-  
oxyde.

H. Rose (1) hat die Gründe besprochen, welche da-

(1) Pogg. Ann. CXX, 1; Phil. Mag. [4] XXVI, 868; Chem. News VIII, 248; J. pharm. [8] XLV, 450; N. Arch. phys. nat. XIX, 142; im Ausz. Berl. Acad. Ber. 1868, 297; J. pr. Chem. XC, 209; Chem. Centr. 1868, 814; Instit. 1868, 407.

für vorliegen, die Atomgewichte des Silbers und der Alkalimetalle auf die Hälfte der jetzt gebräuchlichen Werthe herabzusetzen (1) und gezeigt, daß die ungewöhnliche Formel  $\text{Ag}_4\text{O}$ , welche das Silberoxydul dann erhält, kein Hinderniß mehr für diese Annahme sein kann, insofern es wahrscheinlich eine Reihe von Oxyden giebt, denen diese Formel unzweifelhaft zukommt. In der That ist Rose die Darstellung einer Oxydationsstufe des Kupfers gelungen, welche auf dieselbe Menge Sauerstoff doppelt so viel Metall enthält, als das Oxydul. — Im Anschluß an diese Betrachtungen hat Rose für die salzfähigen Oxyde folgende Nomenklatur vorgeschlagen :

$\text{R}_4\text{O}$	Quadrantoxyd
$\text{R}_2\text{O}$	Semioxyd
$\text{RO}$	Isoxyd
$\text{R}_2\text{O}_3$	Sesquioxyd
$\text{RO}_2$	Diploxyd.

Die Oxyde der Alkalimetalle, Silberoxyd und Kupferoxydul sind Semioxyde, Kupferoxyd und Silberhyperoxyd sind Isoxyde, Zinnoxid ist ein Diploxyd, Silberoxydul und die Kupferverbindung  $\text{Cu}_4\text{O}$  sind Quadrantoxye. Vgl. bei Kupfer.

Der Schmelzpunkt des Kaliums liegt nach Bunsen (2) bei  $62^\circ,5$ . Es geht dabei *nicht allmähig* aus dem breiigen in den flüssigen Zustand über.

Th. Reifsig (3) erhielt in der beim bors. Rubidiumoxyd (S. 186) angegebenen Weise durch Krystallisation einer Lösung von 2 Aeq. Borsäure und 1 Aeq. kohlen. Kali bei  $6^\circ$  ein Kalisalz der Borsäure von der Formel  $\text{KO}, 3 \text{BoO}_3 + 5 \text{HO}$ . Dasselbe bildet luftbeständige, glasglänzende, säulenförmige, rhombische Krystalle von der Combination  $\infty P . \infty \check{P} \infty . \check{P} \infty . \bar{P} \infty$  mit Neigungen von  $\infty P : \infty P = 124^\circ 17'$ ,  $\check{P} \infty : \infty \check{P} \infty = 132^\circ 38'$ ,  $\bar{P} \infty : \bar{P} \infty =$

(1) Vgl. auch Jahresber. f. 1857, 25. — (2) In der S. 185 angef. Abhandl. — (3) In der S. 186 angef. Abhandl.



60°16' (an der Hauptaxe). Das Axenverhältniß  $a : b : c$  (Hauptaxe) wurde = 0,5315 : 1 : 0,9206 gefunden.

Nach S. Feldhaus (1) verfährt man zur Darstellung größerer Mengen von salpetrigs. Kali nach der Methode von Stromeyer (2) am Zweckmäßigsten in der Art, daß man einem Pfund schmelzenden Salpeter nach und nach (in Portionen von 2 Unzen, zuletzt von 1 Unze) nicht viel mehr als ein Pfund Blei zusetzt, indem man die Oxydation des Blei's jedesmal sich vollenden läßt. Es verwandelt sich dabei etwa die Hälfte des Salpeters in salpetrigs. Salz und es bilden sich nur Spuren von freiem Kali. Der unzersetzte Salpeter wird durch Krystallisation zum größten Theil wieder gewonnen. In dem in Wasser gelösten und zur Trockne gebrachten Schmelzproduct von 1 Th. Salpeter und 2 Th. Blei sind nach Feldhaus bei sorgfältigem Verfahren 65 bis 70 pC. salpetrigs. Salz (durch Uebermangansäure bestimmbar), 4 bis 5 pC. freies Kali und 1 bis 1½ pC. Bleioxyd enthalten.

**Natrium.** Der Schmelzpunkt des Natriums liegt nach Bunsen (3) bei 95,6.

**Natron-  
hydrat.**

O. Hermes (4) erhielt aus einer Natronlauge von 1,385 spec. Gew. durch Abkühlung auf 0° große, glasartige Krystalle eines Natronhydrats von der Formel  $\text{NaO} + 8 \text{HO}$ . Dasselbe schmilzt schon bei 6°, hat im geschmolzenen Zustande das spec. Gew. 1,405 und zieht aus der Luft rasch Kohlensäure, langsamer Wasser an; im luftleeren Raume über Schwefelsäure verliert es die Hälfte seines Wassergehaltes; es krystallisirt auch sehr rein aus einer schwefels. Natron oder Chlornatrium enthaltenden Natronlösung. Die Krystalle sind, nach G. Rose's Be-

(1) Ann. Ch. Pharm. CXXVI, 71; Zeitschr. Chem. Pharm. 1863, 270; J. pr. Chem. XC, 185; Chem. Centr. 1863, 767. — (2) Jahresber. f. 1855, 334. — (3) In der S. 185 angef. Abhandl. — (4) Pogg. Ann. CXIX, 170; im Ausz. J. pr. Chem. XC, 49; Berl. Acad. Ber. 1863, 272; Chem. Centr. 1863, 720; Bull. soc. chim. VI, 20.

stimmung, monoklinometrisch und bilden durch Vorherrschen der Basis tafelartige Krystalle von der Combination  $0P \cdot \infty P \cdot + P \cdot - P \cdot + 2P\infty \cdot (\infty P\infty)$ . Es konnten an ihnen annähernd die Winkel  $\infty P : \infty P$  (im klinodiagonalen Hauptschnitt)  $= 98^\circ$ ,  $0P$  zur klinodiagonalen Prismenkante  $= 104^\circ$ ,  $2P\infty$  zur klinodiagonalen Prismenkante  $= 137^\circ$  und  $0P : \infty P = 98^\circ$  gemessen werden.

Durch sehr langsames Verdunsten einer Lösung von Chlornatrium in Harn erhielt A. Knop (1) dieses Salz in klaren, durchsichtigen, octaëderähnlichen Krystallen, die bis zu einem halben Zoll Axenlänge hatten und sich bei genauerer Untersuchung als Hexakisoctaëder mit dem Parameter-Verhältniss  $a : \frac{6}{5}a : \frac{5}{3}a = \frac{6}{5}O \frac{5}{3}$  ergaben. In reinem Wasser aufgelöst scheiden sie sich in Combination mit untergeordnetem Würfel wieder aus.

Natrium-  
salze.

R. Haines (2) hat natürliche Soda untersucht, welche an der Ostküste von Aden in der unmittelbaren Nähe von Kalklagern, die vom Meere bespült und von der Fluth theilweise bedeckt werden, in großer Menge vorkommen soll. Er fand darin :  $\text{NaO}$ ,  $\text{CO}_2$  51,05;  $\text{NaCl}$  (mit Spuren von  $\text{NaO}$ ,  $\text{SO}_2$  und  $\text{MgCl}$ ) 24,94; Wasser und organische Substanzen 19,66; Sand 4,35 pC., und vermuthet, daß sie durch die Reaction des kohlens. Kalks auf den Kochsalzgehalt des Meerwassers gebildet sein könne.

Fr. Field (3) hat im Anschluß an seine Versuche über das Verhalten von Chlor-, Brom- und Jodsilber gegen unterschweflgs. Natron (4) auch die Löslichkeit mehrerer anderer Verbindungen in diesem Salze einer Prüfung unterworfen. Schwefels. Blei, selbst das natürliche krystallisirte, löst sich in ziemlicher Menge in unterschweflgs.

(1) Ann. Ch. Pharm. CXXVII, 68; Chem. Centr. 1863, 832; Zeitschr. Chem. Pharm. 1863, 739. — (2) Pharm. J. Trans. [2] V, 26; Chem. Centr. 1864, 335. — (3) Chem. Soc. J. [2] I, 28; J. pr. Chem. XCI, 60; Zeitschr. anal. Chem. II, 361; Chem. Centr. 1863, 911; J. pharm. [3] XLV, 363. — (4) Jahresber. f. 1861, 314.

Natrium-  
salze.

Natron und salpeters. Blei erzeugt in einer Mischung von schwefels. und unterschweflgs. Natron keinen Niederschlag. Beim Erhitzen der Flüssigkeit erzeugt sich eine Fällung von Schwefelmetall. Obwohl chroms. Blei in dem unterschweflgs. Salz unlöslich zu sein scheint, so gelingt damit doch nicht die Trennung von schwefels. Blei, da ersteres theilweise unter Bildung von chroms. Alkali zersetzt wird. *Jodblei* löst sich sogleich in reichlicher Menge zu einer farblosen Flüssigkeit. Mit *Kupferoxydulhydrat* entsteht nach und nach eine fast farblose Flüssigkeit, welche beim Erhitzen orangeröthes, in Schwefelmetall übergehendes Oxydul absetzt. Kupferoxydhydrat löst sich leicht in der Kälte und wird beim Erwärmen theilweise wieder gefällt. *Rothes Quecksilberjodid* löst sich äußerst leicht und die farblose Lösung setzt bei vorsichtigem Erhitzen die (ganz jodfreie) rothe Modification des Schwefelquecksilbers ab. *Schwefels. Kalk* löst sich in unterschweflgs. Natron leichter als in Wasser, dagegen scheinen oxals. und kohlen. Kalk, kohlen. Blei, schwefels. Baryt und -Strontian ganz unlöslich zu sein.

A. Froehde (1) hat darauf aufmerksam gemacht, daß unterschweflgs. Natron sich an der Stelle eines Gemenges von Schwefel und kohlen. Alkali in allen Fällen anwenden läßt, in welchen durch Reaction auf trockenem Wege Schwefelverbindungen erzeugt werden sollen. — Bezüglich der Einwirkung des unterschweflgs. Natrons auf Cyanverbindungen vgl. den Bericht über organische Chemie.

Nach N. Neese (2) erfordert 1 Theil phosphors. Natron ( $2\text{NaO}, \text{HO}, \text{PO}_5 + 24\text{HO}$ ) bei  $15^\circ$  6,7 Th., bei  $20^\circ$  5,8 Th. und bei  $25^\circ$  3,2 Th. Wasser zur Lösung. Die

(1) Pogg. Ann. CXIX, 317; Chem. Centr. 1863, 698; Bull. soc. chim. VI, 26; Dingl. pol. J. CLXX, 116; Chem. News VIII, 111, 137. — (2) Russ. Zeitschr. Pharm. I, 101; Arch. Pharm. CXIII, 212; Chem. Centr. 1864, 64.

bei 15° gesättigte Lösung schied bei 18 stündiger Abkühlung auf 12° keine Krystalle ab. Neese hält hiernach die frühere Annahme, daß dieses Salz sich in 4 Th. kalten und 2 Th. heißen Wassers löse, für richtiger als Ferrein's Angaben (1), welche Folgerung Wittstein (2) jedoch bestreitet. — Das Salz  $2 \text{NaO}, \text{HO}, \text{PO}_5 + 14 \text{HO}$  löst sich nach Neese bei 23° in 8 Th. Wasser. — Poggiale (3) hat von Neese's Mittheilung Veranlassung genommen, an Seine im Jahre 1844 veröffentlichten Löslichkeitsbestimmungen zu erinnern. Wir theilen dieselben, da sie in die deutsche Literatur nicht übergegangen zu sein scheinen (4), hier gleichfalls mit. Es wurde bestimmt die Löslichkeit des bei 100° getrockneten phosphors. Natrons  $2 \text{NaO}, \text{HO}, \text{PO}_5$ ; des wasserfreien pyrophosphors. Natrons  $2 \text{NaO}, \text{PO}_5$  und des krystallisirten pyrophosphors. Salzes  $2 \text{NaO}, \text{PO}_5 + 10 \text{HO}$ . 100 Wasser lösen bei der Temperatur  $t^\circ$ :

Natrium-salze.

$t^\circ$	$2 \text{NaO}, \text{HO}, \text{PO}_5$	$2 \text{NaO}, \text{PO}_5$	$2 \text{NaO}, \text{PO}_5 + 10 \text{HO}$
0°	1,55	3,16	5,41
10	4,10	3,95	6,81
20	11,08	6,23	10,92
30	19,95	9,95	18,11
40	30,88	13,50	24,97
50	43,81	17,45	33,25
60	55,29	21,83	44,07
70	68,72	25,62	52,11
80	81,29	30,04	63,40
90	95,02	35,11	77,47
100	108,20	40,26	93,11
106,2	114,43	—	—

Nach H. Rose (5) können die von Bunsen (6) beobachteten Subchloride des Kaliums und Natriums auch durch Zusammenschmelzen der gewöhnlichen Chlorverbindung mit dem Metall im Wasserstoffstrom erhalten

Kalium- und Natrium-subchlorid.

(1) Jahresber. f. 1858, 117. — (2) Vierteljahrsschr. pract. Pharm. XII, 226; Arch. Pharm. CXV, 48; Chem. Centr. 1864, 308. — (3) J. pharm. [3] XLIV, 273; vgl. auch Jahresber. f. 1854, 296. — (4) Nur theilweise in Berzelius' Jahresber., XXV, 81. — (5) In der S. 176 angef. Abhandl. — (6) Jahresber. f. 1861, 174.

werden. Die Kaliumverbindung ist dunkelblau, die des Natriums graublau; mit Wasser zerlegen sich beide unter Wasserstoffentwicklung in Chlormetall und Alkalihydrat. Rose legt diesen Verbindungen, indem Er die Atomgewichte der Alkalimetalle halb so hoch nimmt als die in diesem Berichte benutzten, die Formeln  $K_4Cl$  und  $Na_4Cl$  bei und bezeichnet sie als Quadrantchloride. Vgl. S. 177.

Hyperoxyde  
der Alkali-  
metalle.

B. C. Brodie (1) hat Seine Untersuchungen (2) über Oxydation und Reduction durch alkalische Hyperoxyde im Zusammenhang und mit den Belegen veröffentlicht.

Lithium.  
Kohlens.  
Lithion.

Zur Darstellung des Lithions aus Lepidolith empfiehlt A. Lunglmayr (3) folgendes Verfahren: 4 Th. des sehr feingepulverten Minerals werden mit 1 Th. Kalkhydrat gemengt anhaltend geglüht, das Glühproduct gepulvert, mit Wasser zum Brei angerührt und zwei Th. englischer Schwefelsäure zugesetzt. Nach mehrtägiger Einwirkung, während welcher durch zeitweiligen Zusatz von Wasser die schnell fest werdende Masse feucht zu erhalten ist, wird dieselbe in Wasser zerrührt, mit Kalkmilch bis zur alkalischen Reaction versetzt und durch ein Tuch filtrirt. Der Rückstand ist zur völligen Erschöpfung wiederholt mit Wasser auszukochen und liefert hierbei verdünnte lithionhaltige Lösungen, die bei einer folgenden Darstellung als Wasser benutzt werden. Die concentrirteren Auszüge und Waschwasser werden auf  $\frac{1}{3}$  ihres Volums verdampft, vom ausgeschiedenen Gyps getrennt, der Kalkgehalt dann durch kohlens. Natron in gelinder Wärme gefällt und das Filtrat unter weiterem Zusatz von kohlens. Natron zur Abscheidung des kohlens. Lithions anhaltend gekocht. Letzteres ist in bekannter Weise zu reinigen.

Rubidium  
und Cäsium.

L. Grandeau (4) hat die Ergebnisse Seiner bisherigen

(1) Phil. Trans. 1862, I, 837; Pogg. Ann. CXX, 294; Chem. Soc. J. [2] I, 316. — (2) Jahresber. f. 1861, 104; f. 1862, 115. — (3) N. Jahrb. Pharm. XX, 272; Dingl. pol. J. CLXXI, 298. — (4) Ann. chim. phys. [3] LXVII, 155.

Forschungen über die Verbreitung des Rubidiums und Cäsiums in einer umfangreichen Abhandlung zusammengestellt, aus welcher wir dem, was in früheren Berichten (1) bereits angeführt wurde, noch Folgendes nachtragen. — Neben Lithium wurde auch Cäsium und Rubidium aufgefunden in den Mineralwassern von Vichy, Mont Dore und Bourbonne-les-Bains, und zwar enthält dieses letztere, bei weitem das reichste an den neuen Metallen, in 1 Liter 0,034 Grm. Chlorkalium, 0,032 Grm. Chlorcäsium und 0,019 Grm. Chlorrubidium. Die Mineralwasser von Salins, Contrexéville und Pont-à-Mousson enthalten Lithion, aber weder Cäsium noch Rubidium. — Einen nicht unerheblichen Cäsium- und Rubidiumgehalt zeigen auch die Mutterlaugen der Saline von Villefranche; die Salinen des östlichen Frankreichs sowie die Mutterlauge der Salzärten des südlichen Frankreichs (d. h. des Meerwassers) enthalten dagegen die neuen Metalle nicht. — Größere Mengen von Chlorrubidium hat Grandeau aus den Rückständen von der Raffinirung des Salpeters und aus der Mutterlauge, welche bei der Verarbeitung der Runkelrübenpotasche und ihrer Nebenproducte erhalten wird, auf dem von Bunsen vorgeschriebenen Wege (2) gewonnen und zur Darstellung einiger noch nicht beschriebenen Rubidiumsalze verwandt. Das hierzu erforderliche kohlen. Rubidiumoxyd erhielt Derselbe nach folgendem einfachen Verfahren: Man erwärmt die Chlorverbindung mit überschüssiger Salpetersäure bis zur vollständigen Verwandlung in salpeters. Salz, verdampft zur Trockne und erhitzt die trockene Salzmasse in einer Platinschale mit einem genügenden Ueberschuß von Oxalsäure, zuletzt unter Zusatz von wenig Weinsäure. Die Zersetzung ist bei verhältnißmäßig niedriger Temperatur vollständig; das durch Auflösen, Filtriren und Abdampfen erhaltene

(1) Jahresber. f. 1861, 181; f. 1862, 117 ff. — (2) Jahresber. f. 1862, 118.

Rubidium  
und Cäsium.

und durch Behandeln mit siedendem absolutem Alkohol von einem Cäsiumgehalte befreite kohlen. Salz stimmt in allen Eigenschaften mit dem von Kirchhoff und Bunsen beschriebenen überein. Grandeau hat weiter folgende Rubidiums Salze dargestellt und analysirt: *Zweifach-chroms. Rubidiumoxyd*,  $\text{RbO}, 2\text{CrO}_3$ , kann durch Uebersättigen einer Lösung von kohlen. Rubidiumoxyd mit Chromsäure in der Wärme oder durch Schmelzen von salpeters. oder kohlen. Salz mit Chromoxyd, Auflösen der Schmelze und Verdampfen erhalten werden. Es bildet grosse harte Krystalle vom Ansehen und wahrscheinlich auch der Krystallform des entsprechenden Kalisalzes; aus der Mutterlauge schießt zuletzt das neutrale Salz an. *Oxals. Rubidiumoxyd*,  $\text{RbO}, \text{C}_2\text{O}_3 + \text{HO}$ , und *zweifach-oxals. Salz*,  $\text{RbO}, 2\text{C}_2\text{O}_3 + \text{HO}$ . Letzteres giebt, in verdünnter Salpetersäure gelöst, bei freiwilligem Verdunsten grosse Krystalle des vierfachsäuren Salzes (1). *Essigs. Rubidiumoxyd*,  $\text{RbO}, \text{C}_4\text{H}_3\text{O}_3$ , krystallisirt in perlmutterglänzenden Blättchen. *Saures weins. Rubidiumoxyd*,  $\text{RbO}, \text{HO}, \text{C}_8\text{H}_6\text{O}_{10}$ , ist isomorph mit saurem weins. Kali. *Weins. Antimonoxyd. Rubidiumoxyd*,  $\text{RbO}, \text{SbO}_3, \text{C}_8\text{H}_6\text{O}_{10} + \text{HO}$ . Kocht man das saure weins. Salz mit Antimonoxyd und Wasser längere Zeit und filtrirt kochend, so scheiden sich beim Erkalten undeutlich krystallinische Krusten eines (nicht näher untersuchten) Salzes ab, die nur wenig Antimonoxyd enthalten. Die Mutterlauge wird beim Verdampfen zu einer amorphen Masse und giebt nur bei längerem Stehen mit wenig Wasser Krystalle, die mit dem gewöhnlichen Brechweinstein isomorph sind und wie dieser an der Luft ihre Durchsichtigkeit verlieren. *Weins. Eisenoxyd-Rubidiumoxyd* bildet sich beim Kochen von Eisenoxyd mit saurem

(1) Ueber die Krystallform des neutralen chroms., des neutralen oxals. und des 2fach-oxals. Rubidiumoxydes vgl. Jahresber. f. 1862, 124 ff.; die dort für das letztere Salz gegebene Formel ist als irrthümlich zu streichen.

weins. Rubidiumoxyd und wird durch Verdampfen der Lösung in goldgelben Krystallen des geraden rhombischen Systems mit hemiëdrischen Flächen erhalten. Rubidium  
und Cäsium.

Nach R. Böttger (1) ist das Nauheimer Mutterlaugen- oder Badesalz das wohlfeilste und reichhaltigste Material zur Gewinnung von Cäsium und Rubidium. Ein Pfund lieferte 2 Drachmen 9 Gran des Gemenges von Cäsium- und Rubidiumplatinchlorid. Dasselbe enthält auch Thallium (vgl. dieses).

Das Rubidium läßt sich nach Bunsen (2) auf ähnliche Weise wie Kalium aus verkohltem weins. Rubidiumoxyd reducirt erhalten. 75 Grm. Salz geben etwa 5 Grm. Metall. Dasselbe ist silberglänzend, weiß mit einem Stich in's Gelbe; es läuft an der Luft augenblicklich mit einer blaugrauen Suboxydhaut an und entzündet sich nach wenigen Augenblicken, noch leichter als Kalium. Es ist bei  $-10^{\circ}$  noch weich wie Wachs, schmilzt bei  $38^{\circ},5$  und verwandelt sich noch unter der Glühhitze in einen blauen Dampf, der einen Stich in's Grünliche zeigt. Das spec. Gew. ist annähernd 1,52. Das Metall ist bedeutend electropositiver als Kalium, wenn es mit diesem durch angesäuertes Wasser zu einer Kette verbunden wird. Auf Wasser entzündet es sich unter stürmischer Wasserstoffentwicklung mit einer Flamme, die von der des Kaliums nicht zu unterscheiden ist. Es verbrennt in Chlor-, Brom-, Jod-, Schwefel- und Arsenik-Dampf mit lebhafter Feuererscheinung und bringt dieselben Reductionerscheinungen hervor, wie Kalium. Rubidium.

(1) Beglückwünschungsschrift des Frankf. physik. Vereins zur Jubelfeier des 100jährigen Bestehens der Senkenberg'schen Stiftung 1863, 1; Ann. Ch. Pharm. CXXVII, 368; CXXVIII, 240; J. pr. Chem. LXXXIX, 378; XC, 145; Chem. Centr. 1863, 669. — (2) Ann. Ch. Pharm. CXXV, 367; Zeitschr. Chem. Pharm. 1863, 159; J. pr. Chem. LXXXVIII, 447; Compt. rend. LVI, 188; Ann. ch. phys. [3] LXIX, 234; Bull. soc. chim. V, 65; N. Arch. ph. nat. XVI, 231; Chem. News VII, 145; im Auss. Vierteljahrsschr. pr. Pharm. XIII, 113.



**Rubidium.**

Th. Reissig (1) hat einige Rubidiumverbindungen untersucht. *Chlors. Rubidiumoxyd*,  $\text{RbO}$ ,  $\text{ClO}_5$ , durch Zersetzung des schwefels. Salzes mit chlors. Baryt erhalten, bildet kleine, nicht meßbare Krystalle von prismatischem Habitus. Es ist luftbeständig und schmeckt unangenehm salzig kühlend. 100 Th. Wasser lösen bei  $4^\circ$ ,7 2,8 Th., bei  $13^\circ$  3,9 Th., bei  $18^\circ$ ,2 4,9 Th. und bei  $19^\circ$  5,1 Th. des Salzes. *Jodrubidium*,  $\text{RbJ}$ , durch Lösen des kohlen. Rubidiumoxyds in Jodwasserstoffsäure erhalten, krystallisirt in luftbeständigen glänzenden Würfeln mit untergeordnet auftretenden Octaëderflächen und der Spaltung nach den Würfelflächen. 100 Th. Wasser lösen unter Temperaturerniedrigung bei  $6^\circ$ ,9 137,5 Th. und bei  $17^\circ$ ,4 152 Th. des Salzes. *Bromrubidium*,  $\text{RbBr}$ , krystallisirt in derselben Form und ist ebenfalls luftbeständig. 100 Th. Wasser lösen bei  $5^\circ$  98 Th., bei  $16^\circ$  104,8 Th. des Salzes. *Cyanrubidium* läßt sich nicht rein darstellen, sofern Blausäure mit ätzendem Rubidiumoxyd in alkoholischer Lösung gemischt kleine, sehr rasch unter dunkler Färbung sich zersetzende Würfel absetzt. *Bors. Rubidiumoxyd*,  $\text{RbO}$ ,  $2\text{BoO}_3 + 6\text{HO}$ , setzt sich aus einer heißen Lösung von 2 Aeq. Borsäure und 1 Aeq. kohlen. Rubidiumoxyd bei  $6^\circ$  in kleinen, tafelförmigen, dem rhombischen System angehörenden Krystallen von der Combination:  $0\text{P} \cdot \infty\text{P} \cdot \infty\check{\text{P}}\infty$ . ab, an denen  $\infty\text{P} : \infty\text{P} = 82^\circ 23'$  und  $\infty\text{P} : \infty\check{\text{P}}\infty = 131^\circ 4'$  gemessen wurde. Das Salz ist luftbeständig, in heißem Wasser löslicher als in kaltem und schmeckt laugenhaft.

**Cäsium.**

S. W. Johnson und O. D. Allen (2) haben das Atomgewicht des Cäsiums bestimmt. Sie benutzten dazu

(1) Ann. Ch. Pharm. CXXVII, 33; im Auss. J. pr. Chem. XCI, 63; Chem. Centr. 1863, 1076; Bull. soc. chim. VI, 180. — (2) Sill. Am. J. [2] XXXV, 94; Phil. Mag. [4] XXV, 196; Chem. News VII, 110; J. pr. Chem. LXXXIX, 154; Zeitschr. Chem. Pharm. 1863, 216; Zeitschr. anal. Chem. II, 4; im Auss. Bull. soc. chim. V, 550; Chem. Centr. 1863, 685.

Chlorcäsium, welches Sie aus dem durch wiederholtes Umkrystallisiren bereits rein dargestellten sauren weins. Cäsiumoxyd durch Fällen mit Platinchlorid, Auswaschen des Niederschlages, Reduciren im Wasserstoffstrom, Anlaugen und Verdampfen unter Zusatz von Salzsäure erhalten hatten und theilweise selbst zum zweiten- und drittenmal mit Platinchlorid fällten und aus dem Doppelsalz wieder isolirten. Im Mittel von vier fast völlig übereinstimmenden Versuchen fanden Sie 21,045 pC. Chlor, woraus ( $\text{Ag} = 107,94$ ;  $\text{Cl} = 35,46$ ) das Atomgewicht des Cäsiums = 133,036, in runder Zahl = 133 folgt. — Die Alkalimetalle lassen sich demnach in 2 Triaden



einreihen, in welchen beiden Kalium als extremes Glied auftritt.

Johnson und Allen fanden das Chlorcäsium nicht zerfließlich und kaum hygroskopisch. Es läßt sich über der Gasflamme nicht ohne Verlust durch Verflüchtigung schmelzen; in trockener Luft verändert es sich dabei nicht, in feuchter giebt es während des Schmelzens Salzsäure aus und reagirt dann alkalisch. — Johnson und Allen haben ferner das Spectrum des Cäsiums beschrieben und außer den von Kirchhoff und Bunsen verzeichneten 11 Linien 7 neue aufgeführt, welche Sie jedoch Selbst nur bei Abwesenheit aller fremden Substanzen für charakteristisch halten.

Bunsen (1) hat die Atomgewichtsbestimmung des Cäsiums wiederholt, da Seine frühere (2), in der von Kirchhoff und Bunsen veröffentlichten Abhandlung mitgetheilte, nur als eine vorläufige gegeben war. — Zur Darstellung eines von Rubidium völlig freien Cäsiumsalzes

(1) Pogg. Ann. CXIX, 1; J. pr. Chem. LXXXIX, 476; Zeitschr. anal. Chem. II, 161; Chem. Centr. 1868, 685; Ann. ch. phys. [3] LXIX, 285; Phil. Mag. [4] XXVI, 241; Sill. Am. J. [2] XXXVI, 418; Chem. News IX, 2. — (2) Jahresber. f. 1861, 178.

**Quantum.** benutzte Bunsen die Eigenschaft des neutralen weins. Cäsiumoxydes, an der Luft zu zerfließen, während das saure weins. Rubidium- und Cäsiumsalz luftbeständig sind; die auf dieses Princip gestützte Trennung gelingt auch mit geringen Mengen noch sehr gut in folgender Weise: Nachdem man in einer Probe des von Kalium, Natrium und Lithium völlig freien Gemenges von Chlorcäsium und Chlorrybidium den Rubidiumgehalt durch eine Chlorbestimmung ermittelt hat, verwandelt man die Chlorverbindungen in kohlen. Salze, setzt der Lösung derselben etwas mehr Weinsäure zu als erforderlich ist, um neutrales weins. Cäsiumoxyd und saures weins. Rubidiumoxyd zu erhalten, verdampft zur Trockne und bringt die Salzmasse in einem Trichter, in welchem sich ein Papierfilterchen befindet, in eine mit Wasserdampf gesättigte Atmosphäre. Eine concentrirte Lösung des neutralen Cäsiumsalzes tropft ab; das Rubidium bleibt vollständig als saures weins. Salz auf dem Filtrum zurück. Ersteres wird wieder in die Chlorverbindung übergeführt und zur Beseitigung eines aus der Weinsäure stammenden Kalium- und Lithiumgehaltes so oft der früher beschriebenen (1) Behandlung unterworfen, bis sich die Zusammensetzung der Chlorverbindung constant zeigt. — Für Chlorcäsium, welches auf diese Weise gereinigt war, fand Bunsen den Chlorgehalt im Mittel aus drei fast völlig übereinstimmenden Versuchen = 21,0513 pC., woraus das Atomgewicht des Cäsiums = 132,99, in runder Zahl 133 folgt. — Auch dieses reinste Chlorcäsium fand übrigens Bunsen, im Widerspruch mit Johnson's und Allen's Angaben, an feuchter Luft in hohem Grade zerfließlich; in trockener Luft verdunstet die Flüssigkeit wieder zu einer trockenen Salzmasse. — S. W. Johnson hat später (2) die Richtigkeit dieser Beobachtung bestätigt. Er sah reines Chlorcäsium an einem warmen Augusttage

(1) Jahresber. f. 1861, 173. — (2) Sill. Am. J. [2] XXXVI, 414; Chem. News IX, 2.

in kurzer Zeit zerfließen, während es bei 12stündigem Aussetzen an die Luft im September bei 15°,6 C. trocken blieb. Johnson's und Allen's gemeinschaftliche Beobachtungen waren an einem kalten Novembertage gemacht. — Mercer (1) hat gleichfalls, wie Frankland ohne nähere Angaben mittheilt, für das Atomgewicht des Cäsiums die Zahl 133 gefunden. Derselbe macht darauf aufmerksam, daß die Atomgewichte der Alkalimetalle sehr annähernd der allgemeinen Formel  $n \cdot 16 + 7$  entsprechen und  $n$  bei den bis jetzt bekannten Gliedern mit den Werthen 0, 1, 2, 5 und 8 auftritt.

Oxidum.

L. Grandeau (2) folgert aus einer Reihe vergleichender Versuche über die Wirkung in das Blut (in die Jugularvene) eingespritzter Alkalisalze, daß Natrium- und Rubidiumsals auch bei stärkeren Dosen ganz unschädlich sind, daß aber Kaliumsals (Chlorkalium, kohlen- und salpeters. Kali) sehr giftig wirken und selbst bei geringen Dosen (0,2 bis 1,5 Grm.) plötzlichen Tod bedingen, wenn sie in der oben erwähnten Form in den Organismus eingeführt werden.

Wirkung von Alkalien.

Nach Ch. Lauth (3) verwandelt sich Schwefelbaryum beim Glühen im Wasserdampfstrom nach der Gleichung:  $BaS + 4HO = BaSO_4 + 4H$  unter Wasserstoffentwicklung in schwefels. Baryt und verhält sich demnach nicht wie Schwefelcalcium, welches unter denselben Umständen in Aetzkalk und Schwefelwasserstoff zerfällt.

Baryum.

Laneau (4) hat die Darstellung von unterschweflgs. Kalk nach bekannten Methoden (5) beschrieben. 400 Th. Aetzkalk, 1000 Th. Schwefel und 4000 Th. Wasser gaben ihm 700 Th. krystallisirtes Salz ( $CaO, S_2O_3 + 6HO$ ). Aus 150 Th. schweflgs. Kalk, 90 Th. Schwefel und 500 Th.

Calcium.  
Unterschweflgs.  
Kalk.

(1) Chem. News VIII, 18. — (2) Instit. 1863, 331. — (3) Bull. soc. chim. V, 249; Chem. Centr. 1863, 880. — (4) Aus Journal de chimie médicale IX, 150 durch Russ. Zeitschr. Pharm. II, 327. — (5) L. Gmelin's Handbuch, 4. Aufl., II, 197.

Wasser erhielt Er durch wenigstens 24stündige Digestion bei 30° bis 40° 65 Th. Salz.

Magne-  
sium.

H. Sainte-Claire Deville und H. Caron (1) haben Ihre neueren Erfahrungen über Darstellung und Eigenschaften des Magnesiums mit Ihren früheren Beobachtungen (2) in einer Abhandlung zusammengestellt, welcher wir Folgendes entnehmen. — Zur Darstellung dieses Metalls wenden Sie jetzt eine Mischung von 600 Grm. geschmolzenem gepulvertem Chlormagnesium, 480 Grm. gepulvertem Flußspath (der durch kalte Digestion mit concentrirter Schwefelsäure und nachheriges Auswaschen mit Wasser von dem gewöhnlichen Phosphorsäuregehalt befreit und durch gelindes Glühen völlig entwässert wurde) und 230 Grm. in Stücke zerschnittenem Natrium an, die in der bekannten Weise zusammengeschmolzen wird. Die geschmolzene Masse, in welcher das Magnesium in mikroskopischen Theilchen suspendirt ist, wird vom Feuer entfernt und, indem man von Zeit zu Zeit eine kleine Menge gepulverten Flußspaths zusetzt, anhaltend mit einem blanken eisernen Stabe umgerührt, wodurch sich das Metall zu einer oder mehreren Kugeln vereinigt. — Zum Umschmelzen des rohen Magnesiums fanden Deville und Caron eine Mischung von 6 Th. Chlornatrium und 7,5 Th. Chlorkalium am besten geeignet; das Metall schwimmt in der geschmolzenen Masse und sinkt im Augenblick ihres Erstarrens darin zu Boden. Völlig rein (von Kohle, Silicium und Stickstoffmagnesium frei) wird es übrigens nur durch Destillation erhalten (der dazu geeignete Apparat ist in der Abhandlung abgebildet). — Bezüglich des von Briegleb und Geuther beschriebenen Stickstoffmagnesiums (3) erinnern Deville und Caron daran, daß Sie die Existenz desselben schon

(1) Ann. ch. phys. [3] LXVII, 340; Chem. Centr. 1863, 993. —

(2) Jahresber. f. 1857, 148. — (3) Jahresber. f. 1862, 104.

1857 erkannt und über seine Zusammensetzung, die Sie aus den Zersetzungsproducten erschlossen, Mittheilung gemacht hatten (1). Gewöhnlich ist diese Verbindung im rohen Magnesium enthalten und veranlaßt bei Zutritt von feuchter Luft unter Bildung von Magnesia die Entwicklung von Ammoniak; bei der Destillation sublimirt sie in gelben sehr vergänglichen Nadeln auf dem Metall (2). Chlormagnesium fanden Deville und Caron so flüchtig wie Chlorzink; bei starker Rothglühhitze läßt es sich im Wasserstoffstrom im Porcellengefäße destilliren; ein kleiner Rückhalt von Salmiak haftet demselben von der Darstellung hartnäckig an und veranlaßt bei der Ausscheidung des Metalls die Bildung von Stickstoffmagnesium.

Vermischt man, nach K. Kraut (3), eine auf 6 Aeq. Magnesia. Magnesiasalz 1 Aeq. eines Eisenoxydsalzes enthaltende Lösung mit Kalilauge von 1,1 spec. Gew. durch Eingießen in letztere und kocht einige Stunden, so wird der Anfangs braune Niederschlag allmählig weiß und behält auch beim Trocknen diese Farbe. Seine Zusammensetzung entspricht bei 120° der Formel  $\text{Fe}_2\text{O}_3, 6\text{MgO} + 9\text{HO}$ ; bei 210° entweicht die Hälfte des Wassers. Er zieht Kohlensäure aus der Luft an, färbt sich mit Schwefelammonium erst nach 24 Stunden grün und wird durch Ammoniak nicht verändert. Durch Salmiak wird er in der Wärme unter Rücklassung von Eisenoxyd zersetzt.

Unterschweflgs. Magnesia kann nach einer vorliegenden Mittheilung (4) durch längere Digestion in gelinder Magnesia-  
salze. Wärme von 37 Th. krystallisirter schwefels. Magnesia, in dem fünffachen Gewicht Wasser gelöst, mit der nöthigen Menge von unterschweflgs. Baryt (etwa 40 Th.), Filtriren

(1) Notice des travaux de M. H. Sainte-Claire Deville, Paris 1857. — (2) Vgl. auch Jahresber. f. 1862, 104 Anmerk. — (3) Arch. Pharm. [2] CXVI, 86; im Ausz. Zeitschr. Chem. Pharm. 1863, 360. — (4) Aus Hager's pharmaceut. Centralhalle durch Russ. Zeitschr. Pharm. II, 380.

Magnesia-  
salz.

und Verdunsten der Lösung bei 25° in flachen Schalen leicht in reinen Krystallen ( $\text{MgO}, \text{S}_2\text{O}_3 + 6 \text{HO}$ ) erhalten werden. Die Ausbeute beträgt, wenn der Rückstand genügend ausgewaschen und diese verdünntere Lösung ebenfalls, zuerst bei 40°-50°, verdunstet wurde, 36-37 Th. Der erforderliche unterschweflgs. Baryt ist durch Fällen einer concentrirten Chlorbaryumlösung mit unterschweflgs. Natron darzustellen. — Erhitzen von schweflgs. Magnesia mit Wasser und Schwefel (1) liefert nur schwierig ein von schweflgs. und schwefels. Salz freies Präparat.

Durch Marignac's (2) Bestimmung der aus übersättigten Lösungen sich ausscheidenden Krystalle von  $\text{MgO}, \text{SO}_3 + 7 \text{HO}$ , als *rhomboëdrische*, wurde das Bittersalz für trimorph gehalten, insofern das gewöhnliche Bittersalz *rhombisch* ist und dasselbe Salz mit Eisenvitriol im *monoklinometrischen* System zusammenkrystallisirt. H. Kopp (3) hat nun diesen Trimorphismus wieder auf einen Dimorphismus zurückgeführt, indem Er aus den Uebereinstimmungen der Winkel und aus den Symmetrieverhältnissen der Flächen zeigte, daß Marignac's rhomboëdrische Gestalten des Bittersalzes durch Vorwalten von  $+P\infty$  gebildete monoklinometrische Tafeln sind, an denen das vermeintliche Rhomboëder  $R = \infty P \cdot 0P$ , und  $0R = +P\infty$  ist und so Combinationen bildet, wie sie Kopp bereits früher (4) vom Eisenvitriol beschrieben hatte. Bezüglich der Erscheinung, daß die monoklinometrischen Formen des Eisenvitriols sich aus normal gesättigten Lösungen bilden, während die damit isomorphen, beim Herausnehmen aus der Lösung trüb werdenden Krystalle des Bittersalzes nur in übersättigten Lösungen entstehen, verweist Kopp auf ein analoges Verhalten des

(1) L. Gmelin's Handbuch, 4. Aufl., II, 231. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1857, 150. — (3) Ann. Ch. Pharm. CXXV, 369; Chem. Centr. 1863, 1072; Bull. soc. chim. V, 601. — (4) H. Kopp's Einleitung in die Krystallographie 1. Aufl., 293; 2. Aufl., 307.

Eisen- und Manganchlorürs ( $\text{MCl} + 4\text{HO}$ ), von denen letzteres nach Rammelsberg und Marignac nicht in seinen Formen mit ersterem übereinstimmt, nach Marignac jedoch ebenfalls in unbeständigen, mit ersterem isomorphen Krystallen aus einer durch Eindampfen übersättigten Lösung erhalten werden kann.

Nach Versuchen von J. Hanamann (1) bedarf Thonerdehydrat (wasserfrei gedacht) 18752 Th. 4 procentiges wässeriges Ammoniak zur Lösung. Bei Gegenwart von Salmiak wird die Löslichkeit auf unwäg bare Spuren der aufgenommenen Thonerde vermindert.

Alumi-  
nium.  
Thonerde.

Fein zerriebener Kryolith löst sich nach L. Schuch (2) in einem großen Ueberschuß verdünnter heißer Natronlauge und wird daraus durch Kohlensäure mit unveränderter Zusammensetzung wieder gefällt. Kocht man Kryolithpulver mit concentrirter Natronlauge in Gefäßen von Platin oder Eisen, so geht nur die Thonerde in Lösung, während Fluornatrium nebst unzersetztem Mineral zurückbleibt. Das in 25 Th. heißen wie kalten Wassers lösliche Fluornatrium läßt sich nach dem Abtropfen der Lauge in Würfeln oder (bei Anwesenheit von kohlens. Natron) in Octaëdern krystallisirt erhalten. Ein Thonerdegehalt der Lösung kann durch kiesels. Natron entfernt und der Ueberschuß des letzteren durch Kohlensäure zersetzt werden. Schmilzt man Kryolithpulver bei stärkster Weißglühhitze in einem Platingefäß unter Ueberleiten von Wasserdampf, so bleibt, indem alles Fluor und Fluornatrium entweicht, reine Thonerde als weiße, beim Zerdrücken in glänzende hexagonale Krystallblättchen sich verwandelnde Masse zurück. Ebenso verhält sich reines, durch Sublimation krystallisirtes Fluoraluminium. Die entstehende Thonerde behält die Form der Krystalle.

Kryolith.

(1) Vierteljahrsschr. pr. Pharm. XII, 527. — (2) Ann. Ch. Pharm. CXXVI, 108; J. pr. Chem. XC, 68; Chem. Centr. 1868, 816.



Thorium.  
Thorerde.

J. J. Chydenius (1) hat eine Anzahl von Verbindungen des Thoriums untersucht. Das aus dem Chlortür durch Kalium oder Natrium reducirte *Thoriummetall* ist ein dunkelgraues Pulver von dem spec. Gew. 7,657 bis 7,795. Es verbrennt an der Luft mit starkem Glanz, zersetzt das Wasser nicht, löst sich leicht in Salpetersäure, schwer in Salzsäure und nur in der Wärme in Schwefelsäure. Zur Darstellung der Thorerde aus dem Orangit wird dieser mit Salzsäure zersetzt und aus der von Kieselsäure und Blei befreiten Lösung die Erde mit Ammoniak gefällt. Durch wiederholtes Lösen in Salzsäure und Fällen aus fast neutraler Flüssigkeit mit heiß gesättigter Lösung von schwefels. Kali (oder mit Oxalsäure) erhält man sie rein. Die durch Glühen des Hydrats erhaltene wasserfreie Thorerde ist graugelb; durch Schmelzen mit Borax im Porcellanofen entstehen quadratische, wahrscheinlich dem Zinnstein und Rutil isomorphe Krystalle von dem spec. Gew. 9,077 bis 9,20 (2). Das Hydrat ist in den meisten Säuren (mit Ausnahme von Oxal-, Molybdän- und Flusssäure) leicht löslich. Die wasserfreie Erde löst sich kaum in Salzsäure und in Schwefelsäure nur bei längerem Erhitzen auf den Siedepunkt der letzteren. Alle (weinsäure- und citronensäurefreien) Lösungen werden durch Kali, Natron, Ammoniak und kohlens. Baryt vollständig gefällt. Der leicht auszuwaschende Niederschlag ist in ätzenden Alkalien unlöslich, in kohlens. Alkalien löslich. Aus schwach sauren Lösungen wird die Erde durch schwefels. Kali oder Oxalsäure vollständig gefällt. Beim Kochen mit unterschwefligs. Natron schlägt sich ein Gemenge von unterschwefligs. Thorerde und Schwefel nieder, jedoch ist die

(1) Aus der Abhandl. : kemisk undersökning of Thorjord och Thorsalter, Helsingfors 1861 in Pogg. Ann. CXIX, 48; gekürzt in J. pr. Chem. LXXXIX, 464; im Ausz. Bull. soc. chim. VI, 180; Chem. Centr. 1863, 712; theilweise auch in Zeitschr. anal. Chem. II, 365, 475. —  
(2) Vgl. Jahresber. f. 1860, 184.

Fällung nicht ganz vollständig. (Ceroxydul wird unter diesen Umständen nicht gefällt.) Von Titan- und Niobsäure trennt man die Thorerde durch Oxalsäure; durch Schwefels. Kali wird die Niobsäure theilweise mit gefällt. *Schoefelthorium*,  $\text{ThS}$ , bildet sich beim Glühen von Thorerde in einem Gemenge von Wasserstoffgas und Schwefelkohlenstoffdampf. Es ist schwarz, wird beim Reiben grau, metallglänzend, verwandelt sich beim Rösten in Thorerde und wird von Salzsäure gar nicht, von Salpetersäure schwer angegriffen. In Königswasser löst es sich vollständig. Beim Schmelzen mit Kalihydrat geht es in Thorerde, beim Erhitzen in Chlorgas in Chlorthorium über, beim Glühen in Wasserstoff wird es nicht verändert. Sein spec. Gew. ist 8,29. In schwächerer Glühhitze entsteht bei seiner Darstellung ein Oxysulfuret, wahrscheinlich  $\text{ThS} + 2\text{ThO}$ . — Beim Glühen in Ammoniak oder in einem Gemenge desselben mit Wasserstoff erleidet die Thorerde keine Veränderung. Ein Gemenge von Chlorthorium und Salmiak verwandelt sich beim Erhitzen in salzs. Gas in ein weißes, lockeres Pulver, welches nach dem Auswaschen mit Wasser wie Thorerde sich verhält, welcher etwas einer Stickstoffverbindung beigemischt ist. — Eine Lösung von Thorerde in Salzsäure hinterläßt beim Verdunsten eine nicht krystallisirende Salzmasse, welche beim Erhitzen in Thorerde übergeht. Glüht man ein Gemenge der Erde mit Kohle im Chlorstrom, so entsteht *Chlorthorium*,  $\text{ThCl}$ , als weißes, krystallinisches oder pulveriges Sublimat, welches bei  $440^\circ$  noch nicht flüchtig ist und leicht Wasser anzieht. Die leicht veränderlichen Krystalle sind rechtwinkelig vierseitige Tafeln, deren Randschärfung unter etwa  $129^\circ 7'$  und  $143^\circ 8'$  gegen die Tafelfläche geneigt ist. *Chlorthorium-Chlorammonium*,  $\text{ThCl}$ ,  $2\text{NH}_4\text{Cl} + 4\text{HO}$ , bildet sich beim Erhitzen einer trockenen Mischung von salzs. Thorerde und Salmiak in salzs. Gas, Lösen in Wasser und Verdampfen unter der Luftpumpe. *Jodthorium* ist schwer krystallisirbar und färbt

**Thorerde.** sich am Licht braun. *Fluorthorium*,  $\text{ThFl} + 2 \text{HO}$ , ist ein gallertartiger, in Wasser und Flusssäure unlöslicher Niederschlag, der bei  $200^\circ$  den Wassergehalt nur unvollständig verliert und beim Glühen in Thorerde übergeht. *Fluorthorium-Kalium*,  $2 \text{ThFl}, \text{KFl} + 4 \text{HO}$ , entsteht beim Kochen von frisch gefälltem Thorerdehydrat mit einer concentrirten Lösung von Fluorwasserstoff-Fluorkalium und freier Säure als schweres feines Pulver. Aus einer Lösung von Thorerde in Salzsäure wird durch Fluorwasserstoff-Fluorkalium die Verbindung  $4 \text{ThFl}, \text{KFl} + \text{HO}$  gefällt. *Kohlens. Thorerde*,  $4 \text{ThO}, \text{CO}_2 + 4 \text{HO}$ , entsteht bei Behandlung von in Wasser vertheiltem Hydrat mit Kohlensäure oder beim Fällern von salzs. Thorerde mit (nicht überschüssigem) kohlens. Natron als amorph eintrocknender Niederschlag. *Salpeters. Thorerde* krystallisirt nicht. *Schwefels. Thorerde*,  $2 (\text{ThO}, \text{SO}_3) + 9 \text{HO}$ , krystallisirt langsam aus einer bei  $10^\circ$  bis  $15^\circ$  verdunsteten Lösung in durchscheinenden monoklinometrischen Krystallen, welche die Combination  $\infty P . (P \infty) . \infty P \infty . (\infty P \infty) . 0 P$  zeigten und aus den Winkeln  $\infty P : \infty P$  (am klinodiagonalen Hauptschnitt)  $= 118^\circ 50'$ ,  $(P \infty) : (P \infty)$  (am Pol)  $= 149^\circ 25'$  das Verhältniß der Klinodiagonale zur Orthodiagonale zur Hauptaxe  $= 0,5981 : 1 : 0,6584$  berechnen ließen, während der schiefe Axenwinkel  $= 81^\circ 50'$  ist. Das Salz verwittert an der Luft und giebt beim Kochen seiner wässrigen und schwach angesäuerten Lösung einen beim Erkalten sich wieder lösenden flockig-wolligen Niederschlag von der Formel  $2 (\text{ThO}, \text{SO}_3) + 3 \text{HO}$ , oder (bei verdünnter Lösung)  $\text{ThO}, \text{SO}_3 + \text{HO}$ . Verdampft man die Lösung der schwefels. Thorerde, bei  $25^\circ$  so erhält man, ohne Krystallbildung, eine weiße Salzmasse von der Formel  $\text{ThO}, \text{SO}_3 + 2 \text{HO}$ . Bei  $100^\circ$  verliert dieses Salz die eine Hälfte, bei stärkerem Erhitzen die andere Hälfte des Wassers. Das wasserfreie Salz zischt beim Auflösen in Wasser. *Schwefels. Thorerdekali*,  $\text{ThO}, \text{SO}_3 + \text{KO}, \text{SO}_3$ , ist nicht in deutlichen Krystallen zu erhalten. Ein Salz von der

Formel  $\text{ThO}, \text{SO}_3 + 2 (\text{KO}, \text{SO}_3) + \text{HO}$ , bildet sich in feinen Krystallen, wenn festes schwefels. Kali bei  $60^\circ$  bis  $70^\circ$  mit einer Lösung von schwefels. Thorerde in Berührung ist. *Chroms. Thorerde*,  $\text{ThO}, \text{CrO}_3 + 4 \text{HO}$ , krystallisirt nur undeutlich beim Verdunsten einer Lösung von Thorerde in der Säure. Chlorthorium giebt mit zweifachchroms. Kali erst auf Zusatz von Ammoniak einen gelben Niederschlag von basischem Salz. *Molybdäns. Thorerde* ist ein weißer, flockiger, in Salzsäure löslicher Niederschlag. *Oxals. Thorerde*,  $\text{ThO}, \text{C}_2\text{O}_3 + \text{HO}$ , ist unlöslich in Wasser und kaum löslich in Oxalsäure oder verdünnten Mineral-säuren. *Ameisens. Thorerde*,  $\text{ThO}, \text{C}_2\text{HO}_3 + 2 \text{HO}$ , krystallisirt tafelartig, verwittert an der Luft und verliert beim Trocknen 9,77 pC. Wasser. *Essigs. Thorerde*,  $\text{ThO}, \text{C}_4\text{H}_3\text{O}_3$  (bei  $100^\circ$ ), bildet feine, nadelförmige, in Wasser unlösliche und selbst in verdünnter Essigsäure schwerlösliche Krystallgruppen. Neutrale Thorerdesalze geben mit Weinsäure oder Citronensäure gallertartige Niederschläge. Als Aequivalent der Thorerde ( $\text{ThO}$ ) berechnet Chydenius theils aus Seinen eigenen (zum Theil ziemlich abweichenden), theils aus den Analysen von Berzelius, die Zahl 67,16. Das Thorium wäre demnach = 59,16.

Marc Delafontaine (1) hat gleichfalls das Atomgewicht des Thoriums bestimmt. Er erhielt die Thorerde theils aus Orangit von Aroë, theils aus Thorit von Lövön, nach dem von Maignac für die Zerlegung des Cerits beschriebenen Verfahren: Mischen des fein gepulverten und mit Wasser befeuchteten Minerals mit concentrirter Schwefelsäure zu einem halbflüssigen Teig (wobei die Masse sich heftig erwärmt und ein Theil der überschüssigen Säure verdampft), Erhitzen des Rückstandes auf  $400^\circ$  bis  $500^\circ$ , so lange saure Dämpfe entweichen, allmähiges Eintragen der trockenen wieder erkalteten Masse in kaltes Wasser

(1) N. Arch. ph. nat. XVIII, 848.

**Thorerde.** unter beständigem Umrühren und Erhitzen der filtrirten Lösung auf  $100^{\circ}$ , wodurch schwerlösliche schwefels. Thorerde abgeschieden wird. Letztere wurde wiederholt in kaltem Wasser gelöst und durch Erhitzen wieder gefällt, bis sie beim Glühen rein weisse Erde hinterliess; der geringe in den Mutterlaugen bleibende Rest von Thorerde kann durch schwefels. Kali als Doppelsalz gefällt werden. — Die so erhaltene schwefels. Thorerde bildet einen schweren, weissen, aus verfilzten Nadeln bestehenden käseartigen Niederschlag, der sich in Berührung mit einer zur Lösung unzureichenden Menge von Wasser nach 1 bis 2 Tagen in prismatische, 6-8seitige zugespitzte Krystalle verwandelt, die bis zu 3 MM. Länge erreichen. Nach Marignac's Bestimmung zeigen diese Krystalle (über deren Zusammensetzung nichts Näheres angegeben ist) monoklinometrische Combinationen von  $\infty P . \infty P \infty . (\infty P \infty) . (P \infty) . (6 P \infty) . (8 P \infty)$ , mit Neigungen von  $0 P : \infty P \infty = 98^{\circ}20'$ ,  $\infty P : \infty P = 119^{\circ}0'$ ,  $\infty P : 0 P = 97^{\circ}6'$ ,  $(P \infty) : 0 P = 124^{\circ}8'$ ,  $(6 P \infty) : 0 P = 96^{\circ}27'$ ,  $(8 P \infty) : 0 P = 94^{\circ}51'$ . (Vgl. S. 196.) — Delafontaine wählte zur Bestimmung des Atomgewichtes das in der Wärme krystallisirte, bei  $100^{\circ}$  getrocknete schwefels. Salz. Es ist nicht hygroskopisch, giebt seinen Wassergehalt bei  $400^{\circ}$  bis  $450^{\circ}$  vollständig ab, ohne seine Löslichkeit zu verlieren und hinterlässt bei mässigem Glühen reines lockeres, der Magnesia ähnliches Oxyd (das in der Kälte krystallisirte Salz verwittert an der Luft und liefert durch Glühen ein dichtes schweres Oxyd). Im Mittel einer grösseren Zahl wenig abweichender Versuche fand Delafontaine in dem heiss krystallisirten Salz (I) 52,51 pC. Thorerde, 31,92 pC.  $SO_3$  und 15,57 pC. HO (aus dem Verlust; die directe Bestimmung ergab 15,59 bis 15,80); in dem in der Kälte krystallisirten Salz (II) 45,06 pC. ThO und 28,68 pC. HO. Aus diesen Daten folgt für Salz (I) die Formel  $4(ThO, SO_3) + 9 HO$ ; für Salz (II)  $2(ThO, SO_3) + 9 HO$ ; das Atomgewicht der Thorerde (ThO) = 65,86 und das des Tho-

riums = 57,86. — Delafontaine sieht jedoch in dem Thorerde.  
Isomorphismus der Thorerde mit Zinnoxid und Rutil, sowie in der Zusammensetzung der beiden Fluor-Thor-Kalium-Verbindungen (S.196) und ihrer Analogie mit den von Marignac (1) beschriebenen Fluor-Zirkon-Kalium-Verbindungen genügende Gründe, der Thorerde die Formel  $\text{ThO}_2$  beizulegen, wonach das Atomgewicht derselben = 131,7, das des Thoriums = 115,7 zu setzen ist und die schwefels. Salze die Formeln (I)  $2(\text{ThO}_2, 2\text{SO}_3) + 9\text{HO}$ ; (II)  $\text{ThO}_2, 2\text{SO}_3 + 9\text{HO}$  erhalten. — Derselbe bespricht noch Chydenius' abweichende Resultate bezüglich der Zusammensetzung des heiß gefällten schwefels. Salzes und bezüglich des Atomgewichtes. Delafontaine fand bei wiederholten Analysen die von Ihm gefundene Zusammensetzung bestätigt und ist geneigt, Chydenius' höhere Atomgewichtsbestimmung aus der angewandten Methode (durch Kalihydrat gefällte Thorerde lasse sich nicht rein auswaschen) zu erklären.

J. F. Bahr (2) beschreibt die Gewinnung und die Wasium.  
Wasium-  
oxyd.  
Eigenschaften eines für neu gehaltenen Metalloxyds, des *Wasiumoxyds*. Für das darin enthaltene Metall schlägt er die Bezeichnung *Wasium*, Ws (nach der Familie Wasa) vor. Das Oxyd ist (zu etwa 1 pC.) Bestandtheil eines orthitähnlichen Minerals von Rönsholm (einem Eiland bei Resareoe in den Scheeren von Stockholm) und findet sich auch im norwegischen Orthit und im Gadolinit von Ytterby. Das Rönsholmer Mineral, der *Wasit*, ist braunschwarz glänzend, in dünnen Splittern mit gelbbrauner Farbe durchscheinend, von schaligem oder splitterigem Bruch und gelbbraunem Pulver. Es enthält außer dem neuen Oxyd Kieselerde, Thonerde, Eisenoxyd, Yttererde, Cer, Didym,

(1) Jahresber. f. 1860, 137. — (2) Ans Oefversigt af k. Vetensk. Acad. Förhandl. 1862, 415 in Pogg. Ann. CXIX, 572; Chem. News VIII, 175, 185; gekürzt in Bull. soc. chim. VI, 184; J. pr. Chem. XCI, 179; kurze Notiz in Chem. Centr. 1864, 385.

Wassium-  
oxyd.

Mangan, Kalk, Alkali, eine Spur Uran, möglicherweise auch Thorerde und Tantalsäure. Zur Gewinnung des Wassiumoxyds wird das Mineral mit Salzsäure zersetzt, die möglichst säurefreie Lösung mit (kaum überschüssigem) kohlen. Natron gefällt, der Niederschlag getrocknet, mit heißem Wasser ausgewaschen und nun in Salpetersäure gelöst. Die Lösung wird verdampft und der Rückstand zuerst längere Zeit auf dem Sandbad erhitzt (bis die salpeters. Salze der schwächeren Basen zersetzt sind) und dann mit einer concentrirten Lösung von salpeters. Ammoniak digerirt, so lange noch eine Entwicklung von Ammoniak stattfindet. Der hierbei ungelöst bleibende Theil wird wieder in Salpetersäure gelöst und nach der Abscheidung der Kieselsäure das Filtrat mit oxals. Alkali gefällt. Der geglühte Niederschlag, unreines Wassiumoxyd, wird nun durch eine Reihe von Operationen (Lösen in Schwefelsäure, Füllen mit unterschweflgs. Natron in der Siedehitze, nochmaliges Lösen in Schwefelsäure und Füllen mit Oxalsäure, Glühen mit Kohle im Chlorstrom, Lösen des gebildeten nicht flüchtigen Chlorids in Wasser, Füllen mit Oxalsäure, Behandeln des geglühten Niederschlags mit heißem salpetersäurehaltigem Wasser und Glühen des hierbei ungelöst bleibenden Theils) von etwas Ceroxydul, Tantalsäure und Thorerde (oder einer damit verwandten Erde) befreit. Es bildet, so dargestellt, ein hellbräunliches Pulver von dem spec. Gew. 3,276; mit Borax und Phosphorsalz entstehen vor dem Löthrohr klare, farblose Gläser, von welchen das Boraxglas leicht milchweiß geflattert werden kann. In der Gasflamme zeigt es kein Spectrum. Die concentrirte Lösung des neutralen schwefels. Salzes setzt in Berührung mit festem schwefels. Kali ein in Wasser sehr schwer lösliches Salz ab; sie ist fällbar durch Ammoniak, das gefällte Oxyd ist unlöslich in ätzenden, aber löslich in kohlen. Alkalien; auch die saure Lösung wird durch Oxalsäure gefällt. Eigenthümlich ist das Verhalten des salpeters. Salzes. Beim Verdampfen

mit concentrirter Salpetersäure bildet das Oxyd zuerst Wasium-  
oxyd. eine lilafarbene bis blaubraune grützähnliche Masse, welche zuletzt in einen braunen, gummiähnlichen, schuppig sich ablösenden Firnis übergeht. In viel Wasser löst sich dieser Firnis zu einer im durchfallenden Lichte hellbraunen, im reflectirten Lichte milchweiß opalisirenden Flüssigkeit, in welcher durch verdünnte Salpetersäure ein schwach rosenrother flockiger oder auch schleimiger Niederschlag entsteht. Beim Trocknen wird dieser Niederschlag wieder firnisartig. — J. Nicklès (1) hält das Wasiumoxyd für unreine, etwas Didym- und Terbiumoxyd enthaltende Yttererde, deren Verhalten im Wesentlichen mit dem des Wasiumoxyds übereinstimme. — M. Delafontaine (2) ist dagegen der Ansicht, daß die von Bahr als charakteristisch bezeichneten Eigenschaften des neuen Metalls für die Identität desselben mit Cerium sprechen, insofern auch dieses ein nichtflüchtiges Chlorid und ein nach dem Glühen (bei geringem Didymgehalt) ziegelrothes und nur in concentrirter Schwefelsäure lösliches Oxyd bildet und weil ferner, wie Delafontaine fand, auch basisch-salpeters. Ceroxyduloxyd, nach Marignac's Angaben dargestellt, durchaus wie das von Bahr beschriebene Salz aus seiner wässerigen Lösung durch wenig Salpetersäure abgeschieden und durch unterschwefl. Natron gefällt wird. — Delafontaine konnte in 70 Grm. cerfreier Yttererde nur Erbin- und Terbinerde, aber keine Spur von sogenanntem Wasiumoxyd auffinden.

Trägt man, nach H. Sainte-Claire Deville und Silicium. H. Caron (3), ein Gemenge von 15 Th. gut getrocknetem Fluorsiliciumkalium, 4 Th. Natrium (in kleinen Stücken) und 20 Th. destillirtem, gekörntem Zink in einen foth-

(1) Compt. rend. LVII, 740; Instit. 1868, 346; Phil. Mag. [4] XXVI, 488; Chem. News VIII, 279; J. pharm. [3] XLV, 25; J. pr. Chem. XCI, 316. — (2) N. Arch. ph. nat. XVIII, 369. — (3) Ann. ch. phys. [3] LXVII, 485; Chem. Centr. 1864, 89.



Silicium.

glühenden irdenen Tiegel und erhitzt dann die Masse noch bis zum vollkommenen Schmelzen der Schlacke (aber nicht bis zum Sieden des Zinks), so findet man nach langsamem Erkalten das Metall, besonders in dem oberen Theil, mit langen Nadeln von Silicium durchsetzt. Die Nadeln sind durch rosenkranzartig vereinigte, regelmäßige Octaëder (mit dem Winkel  $109^{\circ}28'$ ) gebildet. Man isolirt dieselben, indem man das Zink bei niedriger Temperatur schmilzt und dasselbe ausgießt, wo eine butterartige Masse bleibt, die allein die Siliciumkrystalle zurückhält, während das abfließende Zink fast rein ist. Erhitzt man das siliciumhaltige Zink in einem Kohlentiegel bis zur Verflüchtigung des Zinks, so bleibt zinkfreies Silicium als geschmolzener Regulus, der im Moment des Festwerdens krystallinisch erstarrt, indem sich auf der Oberfläche Linien gleichseitiger Dreiecke bilden. Auch unter einer Decke von Fluorsiliciumkalium läßt sich das Silicium ohne merkliche Oxydation bei der Schmelzhitze des Gufseisens verflüssigen und ausgießen. Bei der Behandlung des siliciumhaltigen Zinks mit Salzsäure Behufs der Reindarstellung des Siliciums, entwickelt sich etwas Siliciumwasserstoff, unter gleichzeitiger Abscheidung von wenig (mit dem Zink verbundenen) Silicium, etwas Siliciumoxyd und vielleicht Kieselerde. Von letzteren befreit man es durch Salpetersäure und durch Flußsäure. Eine Legirung von Kupfer mit 12 pC. Silicium erhält man durch Zusammenschmelzen von 3 Th. Fluorsiliciumkalium, 1 Th. Natrium und 1 Th. Kupferfeile, in einer Temperatur, bei welcher das Metall sich mit einer leichtflüssigen Schlacke bedeckt. Die Legirung ist sehr hart, brüchig und weiß wie Wismuth und schmelzbarer wie Silber. Eine damit dargestellte 4,8 pC. Silicium enthaltende Kupferlegirung ist bronzefarbig, härter als Bronze, weicher als Eisen, aber ductil und zähe wie dieses. Im Allgemeinen sind die Legirungen des Kupfers mit Silicium um so härter, je mehr letzteres vorwaltet; das Silicium ist darin gleich-

förmig vertheilt und durch Schmelzung nicht abzuscheiden. Zinn schmilzt ebenfalls mit Silicium zusammen, letzteres scheidet sich aber, wie aus Zink, beim Erkalten fast ganz wieder aus. Blei scheint sich mit Silicium nicht zu legiren.

Silicium.

Krystallisirtes Silicium erhält man nach Wöhler (1) am Zweckmäßigsten durch Zusammenschmelzen von 1 Th. Aluminium mit 5 Th. gepulvertem gewöhnlichem Glas und ungefähr 10 Th. Kryolith. Der schwarze Regulus wird (zur Ausziehung des Aluminiums mit Salzsäure) gepulvert und das zurückbleibende Silicium zuletzt mit Flußsäure behandelt.

Nach Becquerel d. ält. (2) besitzt krystallisirtes Silicium ein beträchtliches Leitungsvermögen für Electricität (3). Bringt man es in eine Platinschale, welche mit dem einen Pol einer Batterie von mäßiger Stärke verbunden ist, während der andere (ein Platindraht von etwa 1 MM. Dicke) die Krystalle berührt, so erhitzt es sich bis zum Glühen. Mit einer Batterie von 20 Bunsen'schen Elementen findet die Erscheinung mit größter Intensität statt; das Silicium schmilzt mit dem Platin zusammen; theilweise verbrennt es unter Bildung eines weißen Rauchs von Kieselsäure. Wendet man Kohlenpole an (die hierbei zugleich verbrennen), so ist die Lichtentwicklung so lebhaft, daß das Auge ihren Glanz nicht erträgt. Die gebildete Kieselsäure ist geschmolzen.

Wöhler (4) hat eine Verbindung von Silicium mit Calcium, sowie einige daraus entstehende, außer Silicium

Siliciumver-  
bindungen.

(1) In der unter (4) angef. Abhandl. — (2) Compt. rend. LVI, 240; Ann. Ch. Pharm. CXXVI, 303; im Ausz. Instit. 1863, 41; Chem. Centr. 1863, 525. — (3) Vgl. auch Jahresber. f. 1854, 334 Anmerk. — (4) Vorl. Anzeige: Ann. Ch. Pharm. CXXV, 255; Chem. Centr. 1863, 823; ausführl. Ann. Ch. Pharm. CXXVII, 257; Götting. Nachr. 1863, 255; im Ausz. J. pr. Chem. LXXXVIII, 498; Zeitschr. Chem. Pharm. 1863, 380; Chem. Centr. 1863, 1025; Ann. ch. phys. [8] LXIX, 224; N. Arch. ph. nat. XVI, 224; Chem. News VIII, 171, 183.

Siliciumver-  
bindungen.

auch Wasserstoff und Sauerstoff enthaltende Körper beschrieben. Das Kieselcalcium wird durch Zusammenschmelzen von (20 Grm.) krystallisirtem Silicium (S. 203) mit (200 Grm.) geschmolzenem Chlorcalcium und (46 Grm.) Natrium in folgender Weise erhalten: Das fein geriebene Silicium wird mit dem in einer heißen Reibschale gepulverten Chlorcalcium innig gemengt und das Gemenge in einem trockenen erwärmten Cylinder mit der Hälfte des rasch zerschnittenen Natriums durch Schütteln vermischt. Man bringt dann in einen stark glühenden hessischen Tiegel zuerst etwas geglühtes Kochsalz, auf dieses den Rest des Natriums als ganzes Stück, dann auf einmal das obige Gemenge und zuletzt wieder eine Lage gepulvertes, vorher geschmolzen gewesenes Kochsalz. Die Masse wird rasch etwas zusammengedrückt und bei verstärktem Feuer (am besten mit einem Gemenge aus Coaks und Holzkohlen) und bedecktem Tiegel  $\frac{1}{2}$  Stunde lang auf etwa den Schmelzpunkt des Roheisens erhitzt. Bei gut gelungener Operation findet man nach dem Zerschlagen des erkalteten Tiegels das Kieselcalcium zu einem Regulus zusammengeschmolzen, von welchem die Schlacke (1) leicht abzulösen ist. Es ist bleigrau, vollkommen metallglänzend, von großblättrigem krystallinischem Gefüge, auf der Oberfläche meist glänzende, auf eine hexagonale Krystallform deutende Flächen zeigend. An der Luft zerfällt es unter Aufnahme von Sauerstoff und Wasser zu kleinen, graphitähnlichen Blättern; in Wasser geschieht dies rascher, unter anhaltender Wasserstoffentwicklung. Das Wasser enthält dann Natron, Kalkhydrat und etwas Chlorcalcium. Von Salpetersäure, selbst rauchender, wird das Kieselcalcium nicht angegriffen; das in Wasser zerfallene und ausgewaschene

(1) Die Schlacke hinterläßt bei der Behandlung mit Wasser eine graue, im Wesentlichen aus Stickstoffsilicium bestehende Substanz, welche beim Schmelzen mit Kalihydrat reichlich Ammoniak entwickelt.

tritt dagegen an die Säure Kalk ab, ohne daß die Blätter den Glanz verlieren. Nach nochmaligem Auswaschen entwickeln sie dann beim Erhitzen Wasserstoffgas. Salzsäure, auch verdünnte Schwefelsäure und Essigsäure verwandeln das Kieselcalcium unter heftiger Wasserstoffentwicklung in eine orangegelbe Substanz; am heftigsten wirkt Flußsäure, indem zuerst der gelbe Körper entsteht, der bald weiß wird und verschwindet. In Wasserdampf zum Glühen erhitzt bleibt es unverändert. Den Analysen zufolge enthält der Regulus als Hauptverbindung ein wahrscheinlich der Formel  $\text{CaSi}_2$  (1) entsprechendes Kieselcalcium, gemengt mit Natrium, freiem Silicium, Aluminium, Magnesium und Eisen in wechselnden Mengen, je nach der Reinheit der Materialien oder der angewendeten Schmelzhitze, in nicht ermittelbarer Verbindungsform. Wahrscheinlich enthält die Masse eine Natrium-Calciumverbindung eingeschmolzen, die das Zerfallen mit Wasser bedingt. Chlorcalcium mit Silicium ohne Natrium zusammengeschmolzen, wird nicht zersetzt; letzteres nimmt keine Spur Calcium auf. — Den gelben, durch Einwirkung von Salzsäure auf das Kieselcalcium entstehenden Körper bezeichnet Wöhler als *Silicon*. Man läßt zerkleinertes oder in Wasser zerfallenes Kieselcalcium in einem abgekühlten Gefäße und an einem dunkeln Orte mit rauchender Salzsäure einige Stunden in Berührung, bis zum Aufhören der Wasserstoffentwicklung, verdünnt dann die Flüssigkeit mit 6 bis 8 Vol. Wasser, filtrirt und trocknet das ausgewaschene Präparat bei Lichtabschluß im leeren Raum über Schwefelsäure. Das Silicon bildet lebhaft orangegelbe Blättchen (Pseudomorphosen nach dem kristallinen Kieselcalcium); es ist unlöslich in Wasser, Alkohol, Kieselchlorid, Phosphorchlorür und Schwefelkohlenstoff; beim Erwärmen wird es vorübergehend tiefer

Siliciumver-  
bindungen.

(1)  $\text{Si} = 14$ . In 100 Th. enthält das Kieselcalcium  $\text{CaSi}_2$  41,7 Calcium und 58,8 Silicium.

Siliciumver-  
bindungen.

orangegeleb, stärker erhitzt verbrennt es mit schwacher Verpuffung und unter Funkensprühen unter Zurücklassung von Kieselsäure, die durch amorphes Silicium braun gefärbt ist. Bei Luftabschluss erhitzt entwickelt es Wasserstoffgas, indem ebenfalls Kieselsäure und Silicium bleibt. War es mit nicht ganz concentrirter Säure bereitet, so enthält es die unten beschriebene farblose Verbindung beigemengt und verpufft dann auch beim Erhitzen in einer Röhre unter Entwicklung von selbstentzündlichem Siliciumwasserstoff. Beim Erhitzen für sich wie mit Wasser auf 100° entwickelt es langsam Wasserstoff und wird blasser; mit Wasser in einem zugeschmolzenen Rohr auf 190° erhitzt verwandelt es sich rasch und vollständig in reine blätterige Kieselsäure, während das Rohr comprimirtes Wasserstoffgas enthält. Im Dunkeln bleibt das Silicon auch im feuchten Zustande unverändert; im zerstreuten Lichte wird es zunehmend blasser und im directen Sonnenlicht in kurzer Zeit weiß, unter Entwicklung von Wasserstoff. Auch unter Wasser geht im Sonnenschein diese Umwandlung vor sich, um so rascher, je reiner das Silicon war. Durch Chlor, rauchende Salpetersäure oder concentrirte Schwefelsäure wird das Silicon auch in der Wärme nicht angegriffen; mit Flußsäure erhitzt es sich, wird weiß und löst sich endlich. Alkalien, selbst sehr verdünntes Ammoniak, langsamer kohlent. Alkalien verwandeln das Silicon unter Erhitzung und heftiger Wasserstoffentwicklung in Kieselsäure. Bei Gegenwart von Alkali wirkt es auf die Salze mehrerer schwerer Metalle reducirend ein. In der Lösung eines Kupfer- oder Silbersalzes wird es bald schwarz, in Goldchlorid braun; aus Palladiumchlorür, Osmiumsäure und Goldchlorid fällt es bei Zusatz von Alkali schwarze oder violettschwarze Pulver, wahrscheinlich Oxydulsilicate. Aus einer Lösung von Bleioxyd in Natronlauge wird das Blei sogleich als graue Masse reducirt. Die Resultate der Analyse des Silicons entsprechen theils der Formel  $\text{Si}_2\text{H}_4\text{O}_6$ , theils der Formel

$\text{Si}_{12}\text{H}_6\text{O}_8$ . Ist die erstere richtig, so erklärt sich die Siliciumver-  
bindungen. Bildung des Silicons aus Kieselcalcium aus der Gleichung :  
 $4 \text{CaSi}_2 + 4 \text{HCl} + 6 \text{HO} = \text{Si}_8\text{H}_4\text{O}_6 + \text{H}_2 + 4 \text{CaCl}$ . —  
 Den weissen, aus Silicon unter dem Einfluß von Licht und Wasser entstehenden Körper nennt Wöhler *Leucon*. Es bildet farblose, an der Luft unveränderliche Blättchen von der Form des Silicons. Beim Erhitzen an der Luft verglimmt es mit Zurücklassung von Kieselsäure, die durch Silicium hellbraun gefärbt ist; in einer Röhre erhitzt entwickelt es Wasserstoff, zuweilen auch etwas Siliciumwasserstoff. Gegen Alkalien verhält es sich wie das Silicon. Die Analyse des Leucons entspricht annähernd den Formeln  $\text{Si}_8\text{H}_5\text{O}_{10}$  oder  $\text{Si}_8\text{H}_6\text{O}_{10}$ ; mit ersterer erklärte sich die Bildung aus Silicon nach der Gleichung :  $\text{Si}_8\text{H}_4\text{O}_6 + 4 \text{HO} = \text{Si}_8\text{H}_5\text{O}_{10} + 3 \text{H}$ . Wöhler hält das Leucon für identisch mit dem Siliciumoxydhydrat (1),  $3 \text{SiO}, 2 \text{HO}$  oder (wenn  $\text{Si} = 21$ )  $\text{Si}_2\text{O}_3, 2 \text{HO}$ , obwohl die Analyse des letzteren einen niedrigeren Gehalt an Silicium ergab, was sich daraus erklären läßt, daß es schwer ist, ein chloridfreies Siliciumchlortür darzustellen. Wöhler hebt hervor, daß das Siliciumoxydhydrat, auch wenn es nicht identisch wäre mit dem Leucon, jedenfalls nicht nach der früher gegebenen Formel  $3 \text{SiO}, 2 \text{HO}$ , zusammengesetzt sein könne, und daß es dann wahrscheinlich eine dem Silicon ähnliche Verbindung  $= \text{Si}_8\text{H}_4\text{O}_{10}$  sei. Auf gleiche Weise würde dann die Formel für das s. g. Chlortür  $3 \text{SiCl} + 2 \text{HCl}$  in  $\text{Si}_8\text{H}_4\text{Cl}_{10}$  umzuändern sein und ebenso die für das Bromtür und Jodtür. Daß diese Verbindungen den Wasserstoff nicht als Wasserstoffsäure enthalten, dafür spricht noch die Beobachtung, daß Natrium selbst bei dem Siedepunkt des Chlortürs ohne Wirkung darauf ist. — Durch verdünnte kalte Salzsäure wird das Kieselcalcium unter schwächerer Wasserstoffentwicklung nicht in gelbes Silicon, sondern in einen farblosen, aus durchsichtigen perl-

(1) Jahresber. f. 1857, 169.

Siliciumver-  
bindungen.

mutterglänzenden Blättchen bestehenden Körper verwandelt. Nach dem Auswaschen und Trocknen im leeren Raum entzündet sich derselbe von selbst an der Luft und verbrennt mit Flamme unter Zurücklassung von brauner Kieselsäure. Derselbe ist reicher an Wasserstoff als das Silicon und vielleicht  $\text{Si}_8\text{H}_8\text{O}_{10}$ . In überschüssiger wässriger schwefliger Säure (die für sich weder auf Kieselcalcium noch auf Silicon wirkt) verwandelt sich gepulvertes Kieselcalcium auf Zusatz von etwas Salzsäure ohne Gasentwicklung in röthlichbraune Blättchen, während die anfangs bräunliche Flüssigkeit plötzlich von abgeschiedenem Schwefel milchig wird. Die abfiltrirte Verbindung ist nach dem Trocknen im leeren Raum und Entfernung des freien Schwefels mit Schwefelkohlenstoff ein hellbräunliches Pulver mit einem Stich ins Grünliche. Sie riecht beständig nach Schwefelwasserstoff, brennt an der Luft erhitzt wie Schießpulver ab und explodirt beim Erhitzen in einer Röhre sehr heftig unter Feuererscheinung und Entwicklung von Schwefelwasserstoff. Bei vorsichtigem Erhitzen wird nur letzterer frei, während der nicht mehr explosive Rückstand in Berührung mit Wasser jetzt Schwefelwasserstoff entwickelt, als ob sich Schwefelsilicium gebildet hätte, auf dessen Entstehung vielleicht auch die Feuererscheinung beim plötzlichen Erhitzen beruht. Mit Ammoniak verwandelt sich die Verbindung unter heftiger Wasserstoffentwicklung in ein weißes Gemenge von Kieselsäure und Schwefel. In der (nicht ganz reinen) Substanz wurden 43,2 pC. Silicium gefunden; die Formel  $\text{Si}_8\text{H}_8\text{S}_{10}$  verlangt 40 pC. Mit seleniger Säure und Salzsäure verwandelt sich das Kieselcalcium in eine zinnoberrothe Substanz, welche getrocknet nach Selenwasserstoff riecht, mit Ammoniak Wasserstoff und beim Erhitzen für sich, ohne Explosion, Selenwasserstoff und Selen entwickelt. Der gelbbraune Rückstand bildet mit Ammoniak eine Lösung von Selenammonium. Durch eine verdünnte Lösung von telluriger Säure in Salzsäure entsteht aus dem Kieselcalcium ein

grauschwarzer, nach dem Trocknen geruchloser Körper, der beim Erhitzen ohne Explosion Wasserstoff und Tellur entwickelt. Der glänzend schwarze Rückstand, wahrscheinlich Tellursilicium, giebt mit Ammoniak oder Natronlauge unter Freiwerden von Wasserstoff, purpurrothe Lösungen von Tellur-Alkali. Siliciumverbindungen.

Fr. Stolba (1) hat auf Grundlage zweier Versuchsreihen eine Tabelle über das spec. Gew. der wässerigen Kieselflussäure bei verschiedenem Gehalt (bis zu 34 pC.) aufgestellt. Er findet, daß das spec. Gew. für je  $\frac{1}{2}$  pC. regelmässig zunimmt, wie sich dies aus nachstehenden Zahlen ergibt:

Säureprocente . . .	0,5	1	1,5	2	5	10
Spec. Gew. bei 17°,5	1,0040	1,0080	1,0120	1,0161	1,0407	1,0834

*Kieselfluorkalium* hat bei 17°,5 das spec. Gew. 2,6655 bis 2,6649; es erfordert bei 17°,5 833,1 Th., in der Siedhitze 104,8 Th. Wasser zur Lösung. *Kieselfluornatrium* hat das spec. Gew. 2,7547 (bei 17°,5) und löst sich bei dieser Temperatur in 153,3 Th., in der Siedehitze (101°) in 40,66 Th. Wasser. Das Salz bildet leicht übersättigte Lösungen und kann als Reagens auf Kalisalze angewendet werden, wenn letztere nicht zu verdünnt sind. Die Lösungen des Kieselfluorkaliums und -Natriums zeigen die Erscheinung, daß sich das Salz beim langsamen Verdampfen in parallelen ringförmigen Streifen an den Gefäßwänden abscheidet.

Berthelot (2) ermittelte die Menge von Alkali, welche dem Glas durch Wasser bei Gegenwart von organischen Substanzen und bei längerem Erhitzen auf 140° bis 180° in zugeschmolzenen Röhren entzogen wird. Sie ist so unbedeutend, daß sie nur bei solchen Versuchen Glas.

(1) J. pr. Chem., XC, 193; im Auss. Chem. Centr. 1864, 485; J. pharm. [8] XLV, 276; Bull. soc. chim. VI, 177. — (2) Ann. ch. phys. [8] LXVIII, 368; Bull. soc. chim. V, 562.



in Betracht käme, wo sehr kleine Mengen stark verdünnter Säuren zu bestimmen sind.

Fr. Stolba (1) vermuthet, daß die Sprünge, welche sich in manchen Glasgefäßen zeigen, in welchen alkalische Laugen aufbewahrt werden, ursprünglich in kaum sichtbarer Form in dem Glas vorhanden waren und nur durch die Wirkung der Lauge erweitert und somit deutlicher werden.

Titanver-  
bindungen.

R. Weber (2) hat über die isomeren Modificationen der Titansäure und über einige neue Verbindungen des Titans Mittheilungen gemacht. Er empfiehlt, zur Gewinnung der Titansäure aus Titaneisen das mit 2 Th. Flussspath gemengte feingepulverte Mineral mit Schwefelsäure und etwas Wasser in einer Blei- oder Platinschale zu erwärmen, die hell gewordene Masse mit viel Wasser zu verdünnen und die vom Gyps getrennte grüne Lösung mit Ammoniak zu fällen. Der Niederschlag wird in möglichst wenig verdünnter Schwefelsäure gelöst, die Lösung nach der Behandlung mit schwefliger Säure mit kochendem Wasser vermischt und kurze Zeit im Sieden erhalten, wo (eisenhaltige) Titansäure niederfällt. Ganz eisenfrei gewinnt man die Säure nur aus umkrystallisirtem Titanfluorkalium durch Fällung mit Ammoniak. — Eine vorsichtig bereitete wässrige Lösung von Titanchlorid wird durch Schwefel-, Salz- oder Salpetersäure nicht getrübt; Phosphor-, Arsen- und Jodsäure geben aber damit sogleich, zweifach-chroms. Kali nach längerer Zeit Niederschläge. Erhitzt man die entsprechend verdünnte Lösung des Titanchlorids auch nur einige Augenblicke zum Sieden, so wird jetzt auf Zusatz von Salzsäure, Salpetersäure, Schwefelsäure, Flußsäure und selbst organischen Säuren ein weißer

(1) J. pr. Chem. LXXXIX, 123. — (2) Pogg. Ann. CXX, 287; Berl. Acad. Ber. 1868, 358; Chem. Centr. 1868, 796; J. pr. Chem. XC, 212; Bull. soc. chim. VI, 184; Instit. 1868, 498.

(nur in Schwefelsäure oder Flusssäure wieder löslicher) Titanverbindungen.  
 Niederschlag erzeugt. Zweifach-chroms. Kali giebt sofort eine orangegelbe Fällung. Das ausgefällte, der Metazinn-  
 säure analoge, eigentliche Metatitansäurehydrat löst sich  
 wie erstere, nach dem Abgießen der überstehenden Säure,  
 in viel Wasser auf und Säuren scheiden dasselbe wieder  
 aus. Die bei der Oxydation von metallischem Titan mit-  
 telst Salpetersäure von 1,25 spec. Gew. entstehende Titan-  
 säure ist (wie das in derselben Weise entstehende Zinn-  
 oxyd) unlöslich. Salzsäure und Schwefelsäure lösen da-  
 gegen das Titan zu violetten, die Reactionen des Sesqui-  
 oxydes zeigenden Flüssigkeiten. Die wässrige Lösung  
 des Titanchlorids trocknet über Schwefelsäure oder an der  
 Luft bei 35° bis 40° unter Entweichen von Salzsäure zu  
 einer nicht constant zusammengesetzten unkrystallinischen,  
 in Wasser noch vollkommen löslichen Masse ein (1), welche  
 beim Kochen der wässrigen Lösung sogleich die Titan-  
 säure fallen läßt. — *Titanjodid*,  $TiJ_2$ , bildet sich als feste,  
 rothe, schmelzbare Masse, wenn Joddämpfe über glühendes  
 Titanmetall geleitet werden. Es ist in Wasser löslich und  
 verflüchtigt sich in stärkerer Hitze in orangefarbenen  
 Dämpfen. Aus einem Gemenge von Jod und Titan läßt  
 sich fast alles Jod unverbunden absublimentiren. *Titansesqui-  
 fluorür* entsteht (jedoch nicht rein) als violettes Pulver  
 beim Glühen von Titanfluorkalium im Wasserstoffstrom  
 und Behandeln der Masse mit heißem Wasser. *Titan-  
 eisenfluorür*,  $FeFl, TiFl, + 6 HO$ , erhält man durch Ver-  
 dampfen einer Lösung von Titaneisen in Flusssäure in  
 gelbgrünen, luftbeständigen, prismatischen Krystallen. *Ti-  
 tannickelfluorür*,  $NiFl, TiFl, + 6 HO$ , entsteht beim Auf-  
 lösen von Titansäure und Nickeloxydul in Flusssäure und  
 schießt in grünen leicht löslichen Krystallen an.

Die künstliche Darstellung des Rutils und Brookits

(1) Vgl. Demoly, Jahresber. f. 1849, 271.

Titanverbindungen.

und ihrer Modificationen ist auch P. Hautefeuille (1) durch langsame Zersetzung von Titansäureverbindungen in höherer Temperatur gelungen (2). Gelbliche durchsichtige Krystalle von der Krystallform des Rutils und dem spec. Gew. 4,3 erhielt Er durch Erhitzen einer Mischung von titans. Kali und Chlorkalium in einem Strom von Chlorwasserstoff bis zum Weißglühen (die das Gemenge enthaltende Platinschale wurde hierzu in einen großen irdenen Tiegel eingesetzt, in dessen Deckel zwei Porcellanröhren eingekittet waren). — Ein Gemenge von titans. Kali und Fluortitankalium, wie es beim Schmelzen von Titansäure mit Fluorkalium erhalten wird, gab bei Rothglühhitze im Chlorwasserstoffstrom dünne prismatische Krystalle mit octaëdrischer Zuspitzung, zuweilen dunkelblau bis schwarz gefärbt, in ihrer Form übereinstimmend mit der des natürlichen nadelförmigen Rutils und vom spec. Gew. 4,26. Auch das hierbei zuweilen entwickelte Fluortitan giebt, wenn das Salzsäuregas nicht vollkommen trocken ist, nur Prismen mit der charakteristischen Zuspitzung des Rutils; Brookit entsteht demnach nicht bei der Zersetzung des Fluortitans durch Wasserdampf in der Rothglühhitze (3). Die dunkle Färbung der Krystalle leitet Hautefeuille von beigemengtem, durch Reduction entstandenem Titanfluorür ( $\text{TiF}_3$ , s. unten) ab. — Breite Blätter, ähnlich denen des Rutils von New-Jersey, krystallisiren aus einem in der angegebenen Weise behandelten Gemenge von Titansäure und Kieselfluorkalium. Enthält die Mischung noch freie Kieselsäure, so scheiden sich auf einem Skelett von Kieselsäure kleine graugelbe Nadeln von der Form des Sagenits aus, welche sich beim Erhitzen wie gefällte Titansäure verhalten, insofern sie eine grüngelbe Färbung

(1) Compt. rend. LVII, 148; *Ann. Ch. Pharm.* CXXIX, 215; *Chem. Centr.* 1864, 198; im *Auss. Bull. soc. chim.* V, 558. — (2) Vgl. *Jahresber.* f. 1849, 11; f. 1851, 14 u. 15; f. 1854, 9; f. 1861, 6 ff.; f. 1862, 716 — (3) Vgl. bezüglich der Einwirkung von Wasserdampf auf Titanchlorid *Jahresber.* f. 1849, 11.

annehmen, die bei der Abkühlung wieder verschwindet. — Titanverbindungen.  
 Findet die Einwirkung des Chlorwasserstoffs auf die Mischung von Kieselsäure, Titansäure und Kieselfluorkalium bei Dunkelrothglühhitze statt, so erhält man blätterförmige Krystalle von der Form und der Dichte des natürlichen Brookits; findet das Erhitzen in einem Gefässe von dichter Kohle statt, so nehmen die Krystalle eine schwarze Farbe an und stimmen in Form und spec. Gew. mit Arkansit überein. — Zersetzt man Fluortitankalium durch Glühen in einem Strom von Wasserstoff, dem Salzsäure beigemischt ist, so wird das abgeschiedene Titanfluorid zu Titanfluorür,  $TiF_2$ , reducirt, das in violettgefärbten prismatischen Krystallen (mit Winkeln der Seitenflächen von  $135^\circ$ ) anschießt, welche wahrscheinlich eine kleine Menge von Titansäure enthalten (die Analyse ergab Ti 56,1; Fl 40,0; Verlust 3,9. Die Formel verlangt Ti 56,3; Fl 43,7). — Wenn bei der Darstellung der nadelförmigen Rutilkrystalle die Mischung vor dem Zuleiten von Chlorwasserstoff längere Zeit im Kohlentiegel erhitzt wird, so sind die Krystalle ebenfalls blau gefärbt und enthalten bis zu 5 pC. Fluor, obschon sie in ihren Eigenschaften mit Rutil übereinstimmen. — Ob auch die Färbung des Anatases von Titanfluorür, oder ob sie von einem niederen Oxyde (1) herrührt, läßt Hautefeuille unentschieden.

J. Persoz (2) folgert aus von Ihm angestellten Untersuchungen über die Wolframsäure und einige ihrer Salze, Wolfram.  
Wolframverbindungen.  
 daß das Wolfram der nämlichen Gruppe von Elementen angehöre, wie das Arsen, Antimon und der Phosphor. Das Aequivalent desselben sei ( $O = 100$ )  $W = 1916$  oder ( $H = 1$ )  $= 153,28$ . Die Oxyde, welche es bildet, sind: *Wolframoxyd*,  $WO_3$ , und *Wolframsäure*,  $WO_5$ ; durch Vereinigung

(1) Vgl. Jahresber. f. 1861, 7 Anmerk. — (2) Ausf. Ann. ch. phys. [4] I, 93; im Ausz. Compt. rend. LVII, 766; Instit. 1863, 353; Chem. Centr. 1864, 283; J. pr. Chem. XCI, 507; Bull. soc. chim. VI, 351; Sill. Am. J. [2] XXXVII, 412.

Wolframver-  
bindungen.

beider entsteht ein drittes von der Formel  $\text{WO}_3 + \text{WO}_5$ . Die Wolframsäure ist mehrbasisch und ihre Salze (einfache wie Doppelsalze) werden durch die Formeln  $\text{WO}_3 + \text{MO}$ ,  $\text{HO} + n \text{HO}$  und  $\text{WO}_5 + \text{MO}$ ,  $\text{MO} + n \text{HO}$  ausgedrückt. Wie ihre Verwandten, die Phosphor- und Antimonsäure, erleidet die Wolframsäure, indem sie in *Metawolframsäure*,  $\text{W}_2\text{O}_{10}$ , übergeht, in der Wärme eine Veränderung, wodurch ihre Sättigungscapacität um die Hälfte vermindert wird. Die einfachen Salze der Metawolframsäure entsprechen der Formel  $\text{W}_2\text{O}_{10}$ ,  $\text{MO}$ ,  $\text{HO} + \text{HO}$ ;

sie bilden Doppelsalze unter sich =  $\frac{\text{W}_2\text{O}_{10}, \text{MO}, \text{HO}}{\text{W}_2\text{O}_{10}, \text{MO}, \text{MO}} + \text{HO}$

oder mit wolframs. Salzen =  $\frac{\text{W}_2\text{O}_{10}, \text{MO}, \text{HO}}{\text{W}_2\text{O}_5, \text{MO}, \text{HO}} + \text{HO}$ .

Schwefel, Chlor und Brom bilden mit Wolfram Verbindungen, welche den vorstehenden Oxyden entsprechen; die als Oxychlorüre des Wolframs bezeichneten Körper sind als Verbindungen von wasserfreier Säure mit dem entsprechenden Chlorid zu betrachten. Zur Darstellung der Wolframsäure befolgt Persoz das nachstehende Verfahren: Das fein zerriebene Wolframmineral wird mit concentrirter Salzsäure unter zeitweisem Zusatz von Salpetersäure digerirt und dann die Masse mit der Vorsicht eingetrocknet, daß die Kieselsäure unlöslich wird und das Eisenchlorid unzersetzt bleibt. Man behandelt nun den Rückstand in der Siedehitze mit verdünnter Salzsäure, vermischt mit viel Wasser, wäscht die vom unzersetzten Mineral abgeschlammte Säure mit Wasser vollständig aus und schüttelt sie bei gewöhnlicher Temperatur in großen Flaschen mit 5 bis 6 Vol. ammoniakhaltigem Wasser, welchem nach und nach etwas concentrirtes Ammoniak zugefügt wird. Die von dem ungelösten (nochmals wie oben angegeben zu behandelnden) Antheil abfiltrirte Lösung wird in zwei gleiche Theile getheilt, der eine mit einem großen Ueberschuß von reiner Salzsäure bis zur völligen Fällung der Wolframsäure im Sieden erhalten und letztere

nach dem Auswaschen mit dem zweiten Theil der ammoniakalischen Lösung mehrere Stunden gekocht, bis die Flüssigkeit nicht mehr durch Säuren gefällt wird. Man verdünnt nun die klar abgegossene Lösung mit 2 Vol. Wasser und erhitzt sie mit einem grossen Ueberschuss von concentrirter Salzsäure. (Eine durch die Salzsäure in der Kälte etwa erzeugte Trübung ist vorher zu entfernen.) Die so erhaltene Säure wird (falls sie in der Kälte in kohlen. Ammoniak sich völlig löslich zeigt) in reinem Ammoniak, andernfalls in (ganz eisenfreiem) kohlen. Ammoniak gelöst und die Lösung in Plattingefässen zur Krystallisation verdampft. Aus dem anschliessenden Ammoniaksalz wird durch Glühen für sich oder mit Quecksilberoxyd die reine, dunkel goldgelbe Wolframsäure erhalten. Sie verliert durch Reduction im Wasserstoffstrom 20,7 pC. Sauerstoff, woraus sich das oben angegebene Aequivalent des Wolframs berechnet. Das wie oben angegeben gewonnene Ammoniaksalz wechselt im Wassergehalt; sorgfältig getrocknet enthält es aber stets 88,14 pC. Wolframsäure und 11,85 pC. Ammoniak; die Analyse eines solchen Salzes führte zur Formel  $\text{WO}_3, \text{NH}_4\text{O}, \text{HO} + 2 \text{HO}$ . Erhitzt man dieses letztere (bei  $120^\circ$  getrocknete) Salz auf  $250^\circ$ , so entweicht Ammoniak und der sauer reagirende Rückstand giebt jetzt an Wasser ein metawolframs. Salz ab, welches bei sehr langsamer Verdampfung im leeren Raum in regelmässigen Octaëdern anschiesst, deren Analyse der Formel  $\text{W}_2\text{O}_{10}, \text{NH}_4\text{O}, \text{HO} + 5 \text{HO}$  entspricht. Die grosse Zahl der Verbindungen der Wolframsäure mit Ammoniak erklärt sich nach Persoz daraus, dass diese Salze beim Kochen unter Bildung von Metawolframsäure sauer werden, und dass die Salze der letzteren unter einander wie mit den wolframs. Salzen Doppelsalze bilden.

H. Schultze (1) hat, anschliessend an die Unter-

(1) In der S. 217 angef. Abhandl.

Wolframverbindungen.

suchung von Genthner und Forsberg (1), ebenfalls einige wolframs. Salze im krystallisirten Zustande dargestellt. *Wolframs. Strontian* entsteht beim Zusammenschmelzen von 1 Th. wolframs. Natron, 2 Th. Chlorstrontium und 2 Th. Kochsalz in weissen durchscheinenden Krystallen von der Form des Scheelbleierz. *Wolframs. Kupferoxyd* erhält man mit 2 Th. wolframs. Natron, 3 Th. Kupferchlortür und 4 Th. Kochsalz in durchscheinenden quadratischen Pyramiden und in gelbbraunen unbestimmbaren Krystallen. *Wolframs. Nickeloxydul*,  $\text{NiO}$ ,  $\text{WoO}_3$ , bildet bei Anwendung von 1 Th. wolframs. Natron, 2 Th. Nickelchlortür und 2 Th. Kochsalz grössere, braune, dem rhombischen System angehörende Krystalle mit der Combination  $\infty P$ ,  $\frac{1}{2}P\infty$ ,  $0P$ . *Wolframs. Kobaltoxydul*,  $\text{CoO}$ ,  $\text{WoO}_3$ , bildet in analoger Weise dargestellt blau-grünliche, durchscheinende Krystalle von der Form des Nickelsalzes.

C. Marignac (2) hat seine Untersuchungen über die wolframs., fluorwolframs. und kieselwolframs. Salze nun ausführlich veröffentlicht. Da die wesentlichsten Resultate dieser Arbeit nach vorläufigen Anzeigen schon im Jahresber. f. 1862, 143 mitgetheilt worden sind, so verweisen wir hier, bezüglich der Beschreibung der einzelnen Salze, auf die Abhandlung.

C. W. Blomstrand (3) erklärt die Differenzen in Seinen (4) und Forcher's (5) Angaben über die Eigenschaften des Wolframsuperchlorid-Chlorids,  $\text{W}_2\text{Cl}_5$ , dadurch, daß der von Letzterem beschriebene dunkelrothe und leicht krystallisirbare Körper Sauerstoff, also ein Wolframoxychlorid, enthalte. Es existire kein sauerstofffreies Wolframchlorid von rother Farbe. Das schwarze Wolframsuperchlorid-Chlorid,  $\text{W}_2\text{Cl}_5$ , werde am zweckmässigsten durch Reduction des Superchlorids,  $\text{WCl}_5$ , im

(1) Jahresber. f. 1861, 228. — (2) Ann. ch. phys. [3] LXIX, 5. — (3) J. pr. Chem. LXXXIX, 280. — (4) Jahresber. f. 1861, 229. — (5) Ebendas. 288.

Wasserstoffstrom erhalten. Es verbrennt im Sauerstoff zu dem in rothen Nadeln krystallisirenden Oxychlorid  $WCl_2O$ . Die Schmelzpunkte der vier Chloride des Wolframs liegen nach Blomstrand bei :

$W_2Cl_6$	$WCl_5$	$WCl_4O$	$WClO_2$
244°	129°	204°	265° (Forcher).

H. Schultze (1) hat durch Zusammenschmelzen von molybdäns. Natron mit Kochsalz und dem betreffenden Chlorür (2) eine Anzahl krystallisirter molybdäns. Salze dargestellt. Dieselben krystallisiren wie die wolframs. Salze in zwei Systemen, jedoch nicht in so schönen Individuen; das Kalk-, Baryt-, Strontian- und Zinksalz gehören dem quadratischen, die anderen dem monoklinometrischen System an, oder besitzen, wie die rhombischen Wolframe, monoklinometrischen Habitus. Alle diese Salze werden durch Säuren oder durch Kochen mit kohlen. Natron leicht zersetzt. *Molybdäns. Baryt*,  $BaO, MoO_3$  (2 Th. molybdäns. Natron, 6 Th. Chlorbaryum, 2 Th. Kochsalz), deutliche quadratische Pyramiden; mit 4 Th. Kochsalz entsteht ein weißes krystallinisches Pulver. *Molybdäns. Strontian* (1 Th. molybdäns. Natron, 2 Th. Chlorstrontium, 2 Th. Kochsalz), weiße gut ausgeprägte quadratische Pyramiden. *Molybdäns. Kalk*,  $CaO, MoO_3$  (2 Th. molybdäns. Natron, 6 Th. Chlorcalcium, 4 Th. Kochsalz), dieselbe Krystallform. *Molybdäns. Zinkoxyd*,  $ZnO, MoO_3$  (2 Th. molybdäns. Natron, 3 Th. Chlorzink, 6 Th. Kochsalz), weiße Nadeln mit einem Stich ins Gelbliche; unter dem Mikroskop quadratische Prismen und auch die Combination  $P \infty P$ ; vor dem Löthrohr unzersetzt schmelzbar. *Molybdäns. Cadmiumoxyd*,  $CdO, MoO_3$  (2 Th. molybdäns. Natron, 7 Th. Chlorcadmium, 6 Th. Kochsalz), gelbe, glänzende Blättchen, ohne erkennbare Form. *Mo-*

(1) Ann. Ch. Pharm. CXXVI, 49; im Ausz. J. pr. Chem. XC, 201; Chem. Centr. 1868, 744; Bull. soc. chim. V, 408. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1852, 9; f. 1861, 228.



Molybdäns.  
Salze.

*lybdäns. Bleioxyd*, (2 Th. molybdäns. Natron, 6 Th. Chlorblei, 4 Th. Kochsalz), rein weisse (nur bei Anwesenheit von etwas Phosphorsäure gelbe) Krystalle. Verschiedene Mischungen von molybdäns. Natron, chroms. Kali, Chlorblei und Kochsalz gaben krystallisirte Salze, welche bei einem bis zu 42 pC. steigenden Gehalt an chroms. Bleioxyd quadratische Form, wie das Gelbbleierz, und tief dunkelrothe Farbe besaßen; bei einem Gehalt von 42 bis 90 pC. chroms. Bleioxyd waren die Krystalle monoklinometrisch und gelb. Bei einem mittleren Gehalt an chroms. Bleioxyd bildeten sich zwei Arten von Salz, molybdänsäurehaltiges Rothbleierz und chromsäurehaltiges Gelbbleierz. *Molybdäns. Nickeloxydul* entsteht beim Zusammenschmelzen von molybdäns. Natron mit Chlornickel in lauchgrünen, monoklinometrischen Prismen, neben citrongelben Krystallen von nicht bestimmbarer Form. *Molybdäns. Kobaltoxydul* (1 Th. molybdäns. Natron, 2 Th. Chlorkobalt, 2 Th. Kochsalz), graugrüne, undeutlich in der Form des grünen Nickelsalzes ausgebildete Krystalle. *Molybdäns. Manganoxydul*,  $\text{MnO}$ ,  $\text{MoO}_3$ , (1 Th. molybdäns. Natron, 3 Th. Manganchlorür, 2 Th. Kochsalz), grofse, schmutziggelbe Krystalle von dem Ansehen des Bitterspaths, unter dem Mikroskop aus kleinen monoklinometrischen (?) Tafeln bestehend. Häufig entstehen neben diesem Salz in kalter verdünnter Salzsäure unlösliche grofse rothbraune Blättchen von unbestimmbarer Form. *Molybdäns. Eisenoxydul*,  $\text{FeO}$ ,  $\text{MoO}_3$  (1 Th. molybdäns. Natron, 3 Th. Eisenchlorür, 2 Th. Kochsalz), dunkelbraune monoklinometrische Prismen. Bei Anwendung gleicher Theile Eisen- und Manganchlorür entsteht ein blutrothes, wie das Mangansalz in Gruppen monoklinometrischer Tafeln krystallisirendes Doppelsalz; bei weniger Eisenchlorür werden die Salze heller, bei 1 Th. Manganchlorür und 3 Th. Eisenchlorür entstehen dem Eisensalz ähnliche dunkle monoklinometrische Prismen. Diese Doppelsalze oxydiren sich schon beim

Auswaschen mit kochendem Wasser und unterscheiden sich dadurch von den entsprechenden einfachen Salzen.

T. L. Phipson (1) hat den Gehalt verschiedener Thone, Eisenerze u. s. w. an Vanadinsäure quantitativ bestimmt und denselben in verschiedenem Thon zu 0,02 bis 0,07 pC., im Hämatit zu 0,9 pC., im sächsischen Vanadinocher zu 1,6 bis 1,9 pC. gefunden (vgl. auch den Bericht über Mineralogie).

Vanadin.  
Vanadin-  
säure.

Zur Darstellung von Vanadinsäure empfiehlt R. Böttger (2) das Bohnerz aus der Grube Bartelszeche bei Salzgitter. Er glüht dasselbe kurze Zeit mit einem Gemisch von Aetznatron und Salpeter, laugt mit heißem Wasser aus und fällt aus der nahezu neutralisirten und wieder abfiltrirten Flüssigkeit die Vanadinsäure mit salpeters. Baryt.

Den beim Erhitzen von Vanadinsäure in Wasserstoffgas unter Erglühen sich bildenden grauschwarzen Körper (das Vanadinsuboxyd von Berzelius) hält A. Schafarik (3), gestützt auf nachstehende Beobachtungen, für salzfähiges Vanadoxydul,  $V_2O_3$ , dessen wasserfreie Salze roth, die wasserhaltigen dunkelgrün sind. In Chlorgas erhitzt zerfällt es mit Leichtigkeit in übergehendes Vanadintrichlorid und in zurückbleibende Vanadinsäure; in heißer Salzsäure löst es sich zu einer schwarzgrünen Flüssigkeit, aus welcher durch Ammoniak schwarzgraue Flocken gefällt werden. Reducirt man Vanadinchlorid mittelst Wasserstoff in der Glühhitze, so bilden sich, neben metallischem Vanadin und weißen Krystallen von Vanadindichlorid,  $VCl_3$ , auch braunrothe, glimmerartige, zerfließliche Schuppen, deren schwarzgrüne Lösung sich verhält wie die Lö-

Vanadinver-  
bindungen.

(1) Compt. rend. LVII, 152; Chem. Soc. J. [2] I, 244; J. pr. Chem. XCI, 49; XCII, 68; Chem. Centr. 1863, 987. — (2) Jahresber. d. Frankf. physik. Vereins 1861-1862, 70; J. pr. Chem. XC, 33; Dingl. pol. J. CLXVIII, 392; Bull. soc. chim. VI, 183; Chem. Centr. 1864, 416. — (3) Wien. Acad. Ber. XLVII (2. Abth.), 246; J. pr. Chem. XC, 1; im Ausz. Chem. Centr. 1863, 634; Bull. soc. chim. VI, 23.

Vanadinver-  
bindungen.

sung des Oxyduls in Salzsäure und die demnach als Vanadinchlorür,  $VCl$ , zu betrachten sind. Die Glasröhren, in welchen die Reduction vorgenommen wird, färben sich im Inneren rein roth von kiesels. Vanadoxydul. Die Atomwärme der *Vanadinsäure*,  $V_2O_5$ , fand Schafarik (für  $158^\circ$ ) = 30,0 (vgl. S. 43). Beim Erhitzen von Vanadinsäure in Schwefelwasserstoffgas bildet sich unter Erglühen neben Wasser und Schwefel blauschwarzes, sprödes *Schwefelvanadin*, welches beim Glühen an der Luft oder durch Salpetersäure wieder in Vanadinsäure übergeführt wird. Sofern das spec. Gew. dieses Schwefelvanadins = 4,70 (bei  $21^\circ$ ) und das daraus für  $V_2S_4$  berechnete spec. Vol. = 42,8 kleiner ist als das der Vanadinsäure (52,0), vermuthet Schafarik, daß auch hier das dem Oxydul entsprechende Schwefelvanadin,  $V_2S_3$ , entstanden sei (vgl. S. 15). Für das früher (1) erwähnte *Vanadinbromid* giebt Er jetzt nach einer Brombestimmung die Formel  $V_2Br_4O_3$ ; es werde durch Glühen von mit Kohle gemengtem Vanadoxydul in Bromdampf als dunkelbraunes, krystallinisches, rasch zu einer anfangs braunen, dann dunkelblauen Flüssigkeit zerfließendes Sublimat erhalten. Ein entsprechendes Oxychlorür bildet sich wahrscheinlich beim Erhitzen von Vanadinsäure oder Vanadoxydul in Chlorwasserstoffgas. Zur Verarbeitung von Vanadinrückständen erhitzt man dieselben zweckmäßig im trockenen Zustande mit 3 bis 4 Th. Salmiak bis zur Verflüchtigung aller Schwefelsäure, löst in Wasser (der Rückstand enthält stets Stickstoffvanadin) und fällt das Filtrat mit Chlorbaryum oder salpeters. Blei unter Zusatz einiger Tropfen Ammoniak. Die Niederschläge werden in heißer starker Salzsäure gelöst, der Baryt durch überschüssige Schwefelsäure (das Chlorblei durch Alkohol) ausgefällt und das Filtrat verdampft und geschmolzen, wo unreine Vanadinsäure bleibt.

(1) Jahresber. f. 1858, 168.

Auch C. Czudnowicz (1) hat Untersuchungen über Vanadinverbindungen. das Vanadin ausgeführt. Er bereitete die Vanadinsäure aus dem (0,1 pC. enthaltenden) Brauneisenstein von Haverloh durch zweimaliges Glühen mit  $\frac{1}{2}$  Chilisalpeter, unvollkommenes Sättigen des verdampften wässerigen Auszugs mit Salpetersäure, Fällen des Filtrats mit Chlorbaryum und Zersetzen des ausgewaschenen Niederschlags mit concentrirter Schwefelsäure. Die grüne verdünnte Lösung wird zur Verjagung der Schwefelsäure verdampft, die wässerige Lösung des Rückstands mit Ammoniak versetzt und die von dem missfarbigen Niederschlag (vanadins. Chromoxyd, aus welchem durch Schmelzen mit kohlens. Natron noch Vanadinsäure zu gewinnen ist) abfiltrirte Lösung unter zeitweiligem Zusatz von Ammoniak verdunstet, wo vanadins. Ammoniak herauskrystallisirt. Es wird durch vorsichtiges, bei größeren Mengen nicht bis zum Schmelzen gesteigertes Erhitzen in Vanadinsäure verwandelt. Die Vanadinsäure, deren Ammoniaksalz der Formel  $\text{NH}_4\text{O}, \text{VO}_3$  entspricht, treibt beim Zusammenschmelzen mit kohlens. Alkalien 3 Aeq. Kohlensäure aus, unter Bildung von Salzen, welche nach der Formel  $3 \text{MO}, \text{VO}_3$  zusammengesetzt sind. Sie verliert beim Glühen im Wasserstoffstrom annähernd 16,8 pC. Sauerstoff und geht in Vanadinoxydul (Suboxyd von Berzelius),  $\text{VO}$ , über; beim Erhitzen in Schwefelwasserstoff entsteht Schwefelvanadin von nicht constanter Zusammensetzung. Die grünen Lösungen, welche beim Behandeln der Vanadinsäure mit Salzsäure oder mit Zink und Schwefelsäure sich bilden, enthalten nach Czudnowicz Vanadinoxyd,  $\text{V}_2\text{O}_3$ , welches nach der Gleichung  $2 \text{VO}_3 + 3 \text{H} = \text{V}_2\text{O}_3 + 3 \text{HO}$  entsteht. Es wird in saurer Lösung durch Uebermangansäure wieder in Vanadinsäure verwandelt und mittelst einer titrirten Lösung der ersteren läßt sich, gestützt auf dieses Verhalten, ebensowohl die Zusammensetzung der

(1) Pogg. Ann. CXX, 17; im Ausz. Chem. Centr. 1864, 161.

Vanadaver-  
bindungen.

niedrigeren Oxyde des Vanadins wie der Vanadingsgehalt eines Minerals ermitteln. Das von Berzelius untersuchte schwefels. Salz,  $\text{VO}_2, 2\text{SO}_3 + 4\text{HO}$ , entspricht auch der Formel  $\text{VO}, 2\text{SO}_3 + 5\text{HO}$ , welche als die richtigere anzunehmen ist. Außer der wahrscheinlich existirenden Uebervanadinsäure nimmt Czudnowicz drei Oxyde des Vanadins,  $\text{VO}$ ,  $\text{V}_2\text{O}_3$  und  $\text{VO}_2$ , an. Das *Vanadinoxydul*,  $\text{VO}$  (identisch mit dem Oxyd oder Suboxyd von Berzelius) wird am besten durch Glühen der Säure im Wasserstoffstrom, in einer leichter oxydirbaren und in Säuren löslichen Form auch durch Schmelzen von vanadins. Ammoniak mit Chlornatrium im bedeckten Tiegel erhalten. Es ist ein schwarzes, bei Luftabschluß unschmelzbares Pulver, welches bei Luftzutritt allmählig in schmelzbare Vanadinsäure übergeht und sich nur in Salpetersäure löst. Die an der Luft sich oxydirenden Salze des Vanadinoxyduls entstehen aus den sauren Lösungen der Vanadinsäure oder des Vanadinoxyduls durch Reduction mit Schwefelwasserstoff, Zinnchlorür, Oxalsäure u. s. w. Sie sind rein azurblau, gummiartig oder schwer krystallisirbar und wegen ihrer leichten Veränderlichkeit von trügerischem Verhalten. Fixe Alkalien färben die Lösung kaffeebraun mit schwacher Fällung; Ammoniak fällt das Oxydul vollständig als grauen, bald rostfarbig werdenden Niederschlag; kohlen. Natron erzeugt in concentrirten Lösungen nur eine dunkelbraune Färbung, die auch bei geringem Vanadingsgehalt noch wahrnehmbar ist; bei größerer Verdünnung entsteht ein hellblauer Niederschlag, der im Ueberschuß des Fällungsmittels zu einer beim Erhitzen rasch braun werdenden Flüssigkeit sich löst. Schwefelammonium bewirkt nur theilweise Fällung unter branner Färbung der überstehenden Lösung. Das nur in Lösung bekannte *Vanadinoxyd*,  $\text{V}_2\text{O}_3$ , bildet unkrystallisirbare, mit dunkelgrüner Farbe lösliche Salze, die sich nicht in saurer, wohl aber in alkalischer Lösung unter Bildung von Vanadinsäure oxydiren. Alkalien erzeugen braungraue, Ammoniak und kohlen.

Natron braunschwarze, Ferro- und Ferridcyankalium blaugrüne Niederschläge.

M. Siewert (1) erklärt sich bezüglich der Frage, ob die Ursache der Farbenänderung von Chromalaunlösungen von der Existenz verschiedener Modificationen des Chromoxyds (2) (Berzelius), oder von einem verschiedenen Wassergehalt des krystallisirten violetten und des amorphen grünen Salzes (Schrötter), oder endlich von einem Gemisch mehrerer, verschieden zusammengesetzter Salze (Krüger, Löwel) abhängig sei, auf Grund des nachstehenden Verhaltens im Wesentlichen für die letztere Ansicht. Aus einer frisch und kalt bereiteten Lösung von Chromalaun wird durch 2 Vol. absoluten Alkohols der größte Theil (über 96 pC.) des Salzes unverändert gefällt; kocht man aber die Lösung zuvor, so wird durch Alkohol entweder ein zerfließliches oder beständiges grünes basisches Salz gefällt, welches (bei wechselndem Wassergehalt) der Formel  $6(KO, SO_3) + 5Cr_2O_3, 12SO_3$  entspricht. In Lösung bleibt  $2(KO, SO_3) + 3Cr_2O_3, 12SO_3$ . Die Ursache der Zersetzung ist demnach in der Neigung des Chromoxyds (wie auch anderer Sesquioxyde) zu suchen, vorzugsweise basische und saure Salze zu bilden, wenn die Lösung des Salzes auf etwa  $80^\circ$  erhitzt wird. Aus einer Lösung von krystallisirtem blauem schwefels. Chromoxyd wird durch Alkohol auch nach dem Kochen Nichts gefällt; auf Zusatz von Aether scheidet sich aber ein grünes syrupartiges Salz ab, welches wie das oben erwähnte auf 5 Aeq. Chromoxyd 12 Aeq. Schwefelsäure enthält, zum Beweis, daß auch beim Kochen des reinen schwefels. Chromoxyds dieselbe Spaltung wie beim Chromalaun eintritt, und daß in letzterem Fall das schwefels. Kali das basisch-schwefels. Chromoxyd nur mit niederreißt. Versuche, die Verbindung

Chrom.  
Chromoxyd-  
salze.

(1) Ann. Ch. Pharm. CXXVI, 86; im Ansz. Chem. Centr. 1868, 792; J. pr. Chem. XC, 186; Chem. News VIII, 185. — (2) Vgl. auch Jahrbuch. f. 1861, 242.

**Chromoxyd-salze.**  $5 \text{Cr}_2\text{O}_3, 12 \text{SO}_3$  [die vielleicht als  $2(\text{Cr}_2\text{O}_3, 3 \text{SO}_3) + 3(\text{Cr}_2\text{O}_3, 2 \text{SO}_3)$  zu betrachten ist] direct durch Behandlung von neutralem schwefels. Chromoxyd mit Chromoxydhydrat zu erzeugen, blieben ohne Resultat, sofern stets eine auf 5 Aeq. Chromoxyd 8 Aeq. Schwefelsäure enthaltende Lösung entstand, aus welcher durch Alkohol das Salz  $\text{Cr}_2\text{O}_3, 2 \text{SO}_3$  gefällt wurde. Sofern die blaue Lösung von neutralem schwefels. Chromoxyd durch kalte Digestion mit Chromoxydhydrat unter Aufnahme des letzteren grün wird, scheint die Farbenänderung beim Kochen auf demselben Grunde zu beruhen. Durch Kochen mit Salpetersäure wird die grüne Farbe wieder in Blau umgewandelt, da sowohl das neutrale, wie das saure salpeters. Chromoxyd blau (das basische aber ebenfalls grün) ist. Kalt mit Chromoxyd gesättigte Salpetersäure enthält das Salz  $\text{Cr}_2\text{O}_3, 2 \text{NO}_5$ , heiss gesättigte das Salz  $2 \text{Cr}_2\text{O}_3, 3 \text{NO}_5$ . Aus letzterem wird durch Aetheralkohol Chromoxydhydrat gefällt, während blaues neutrales salpeters. Chromoxyd in Lösung bleibt. Auch die ganz eisenfreie Lösung der neutralen schwefels. Thonerde färbt sich beim Uebergang in basisches Salz gelb, welche Farbe bei der Handelswaare mit Unrecht einem Eisengehalt zugeschrieben wird. Das neutrale schwefels. Chromoxyd entspricht bei  $35^\circ$  getrocknet annähernd der Formel  $\text{Cr}_2\text{O}_3, 3 \text{SO}_3 + 18 \text{HO}$ ; es verliert aber in kurzer Zeit und schon in gelinder Wärme 6 HO und geht, wie schon Schrötter angiebt, in höherer Temperatur in das rosenrothe, wasserfreie Salz  $\text{Cr}_2\text{O}_3, 3 \text{SO}_3$  über.

**Chromsäure.** A. Schafarik (1) beschreibt die durch vorsichtiges Erhitzen kleiner mit Schwefelsäure durchtränkter Mengen in einer Platinschale geschmolzene Chromsäure als halb metallisch glänzende, schwarzrothe, krystallinische Masse

(1) Wien. Acad. Ber. XLVII (2. Abth.), 258; J. pr. Chem. XC, 9; Zeitschr. Chem. Pharm. 1868, 474; Chem. Centr. 1868, 660; Bull. soc. chim. VI, 21.

von scharlachrothem Pulver. An der Luft zerfließt sie <sup>Chromsäure.</sup> langsam, in reinem Aether löst sie sich unverändert mit rothgelber Farbe und schießt daraus in mikroskopischen Krystallen an; auf Alkohol wirkt sie sehr heftig ein, käufliches Benzol entzündet sich damit, während über Natrium rectificirtes Steinöl kaum davon verändert wird. Der Schmelzpunkt der Chromsäure liegt nahe unter dem Siedepunkt der Schwefelsäure und ein kleiner Theil der Säure verflüchtigt sich beim Schmelzen unzersetzt, sofern sich ein röthlicher verdichtbarer Dampf entwickelt. Chlorchromsäure verwandelt sich, wenn ihr Dampf mit Wasserstoff durch ein glühendes Glasrohr geleitet wird, in braunes Chromoxyd,  $\text{CrO}_2$ , das bei stärkerer Hitze in Chromoxyd,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , übergeht. Chroms. Chlorkalium schmilzt beim Erhitzen für sich unter Entwicklung von Chlor und Abscheidung von Chromoxyd. Das durch Zusammenschmelzen von chroms. Kali mit Schwefelleber dargestellte *Chromsulfid* bildet grünschwärze, zerreibliche, durch Salpetersäure leicht oxydirbare Krystalle von dem spec. Gew. 2,79 und verglimmt zu alkalisch reagirendem Chromoxyd; das durch Glühen von Chromchlorid in Schwefelwasserstoff erhaltene bildet dagegen grauschwarze, metallisch glänzende, biegsame Blättchen von dem spec. Gew. 3,77, wird von rauchender Salpetersäure nicht angegriffen und geht beim Glühen ohne Aenderung der Form in grünes Chromoxyd über. Schafarik vermuthet, ersteres sei ein alkalisches Doppelsulfid.

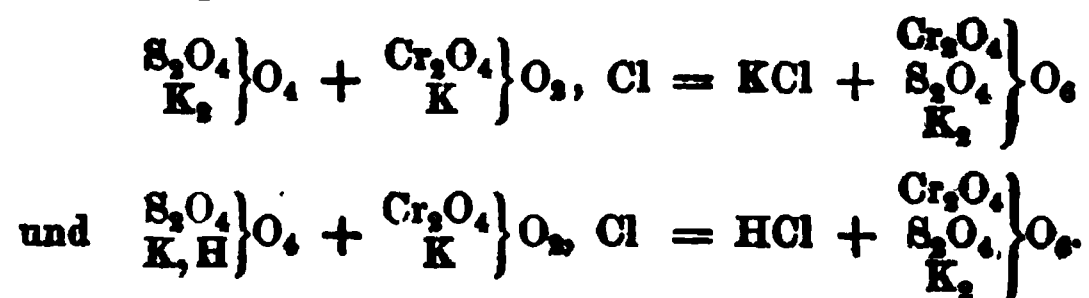
C. Rammelsberg (1) hat die früher von Brooke (2), Weiss (3) und Schabus (4) bestimmten Krystallformen des zweifach-chroms. Ammoniumoxyds ( $\text{NH}_4\text{O}, 2\text{CrO}_3$ ) nochmals krystallographisch untersucht und gefunden, daß die von A. Weiss bestimmten beiden monoklinometrischen Chromate des Ammoniumoxydes sich nur im Combinations-

(1) Pogg. Ann. CXVIII, 158. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1862, 149. — (3) Wien. Acad. Ber. XXXVII, 373 ff. — (4) Pogg. Ann. CXVI, 420.



**Chromsäure.** habitus unterscheiden, übrigens identisch sind. An Combinationen von  $+P. -P. (\infty P \infty) . 0P. (P \infty) . +P \infty . -P \infty . +\frac{1}{6}P. -\frac{1}{6}P$  bestimmte Rammelsberg das Verhältniß der Klinodiagonale  $a$  zur Orthodiagonale  $b$  zur Hauptaxe  $c = 1,0271 : 1 : 1,7665$  und den schiefen Axenwinkel  $= 86^{\circ}18'$  und zeigt, daß, wenn man die Klinodiagonale  $a$  mit der Hauptaxe  $c$  vertauscht, eine ähnliche Homöomorphie zwischen zweifach-chroms. Ammoniumoxyd und dem analogen Kalisalze hervortrete, wie sie zwischen dem Orthoklas und den triklinometrischen Feldspathen stattfinde.

H. Schiff (1) hat das, der von Bolley (2) beschriebenen Chromschwefelsäure entsprechende, chromschwefels. Kali dargestellt. Es entsteht sowohl bei der Einwirkung von chroms. Chlorkalium (Salz von Pelouze) auf neutrales schwefels. Kali (die beiden Salze lassen sich leicht zusammenschmelzen; bei möglichst niedrig gehaltener Temperatur treten neben Chlorkalium nur geringe Mengen gasförmiger Nebenproducte auf; wurde das schwefels. Salz in schwachem Ueberschuß angewandt, so zieht verdünnte Salzsäure aus der gepulverten Substanz kein chroms. Chlorkalium mehr aus) als auf saures schwefels. Salz (die Reaction ist hier weniger glatt, insofern sich neben Salzsäure auch Chlor und wenig Chromacidchlorid entwickelt), nach den Gleichungen:



Auch in der gleichförmigen Schmelze, welche aus gleichen Aequivalenten von saurem schwefels. und zweifach-chroms. Kali erhalten wird, ist nach Schiff dieses Salz anzuneh-

(1) In der S. 119 angef. Abhandl. — (2) L. Gmelin's Handbuch, 5. Aufl., II, 559.

men; es kann ferner bei der Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure auf eine concentrirte Lösung von überschüssigem zweifach-chroma. Kali (als Nebenproduct bei der Darstellung der Chromsäure nach Fritzsche) entstehen. Durch Wasser wird das chromschwefels. Kali, dessen Farbe fast dieselbe ist, wie die des zweifach-chroma. Kali's, in freie Schwefelsäure, neutrales schwefels. und zweifach-chroma. Salz zerlegt, weshalb durch Umkrystallisiren eine reine Verbindung nicht zu erhalten ist (1). — Schiff vergleicht die Chromschwefelsäure mit der Disulfurylsäure (Nordhäuser Schwefelsäure) und der Dichromsäure und hebt die Analogie derselben mit Dilactylsäure, Diäthylalkohol u. a. hervor, die sich auch darin aussprechen, daß sie sämmtlich durch directe Addition erhalten werden können.

Nach F. Gottschalk und E. Drechsel (2) ertheilen die Dämpfe der Chlorchromsäure der nicht leuchtenden Gasflamme eine eigenthümliche bläuviolette Färbung und das Spectrum zeigt drei violette, acht grüne, eine gelbe, drei orange und zwei rothe Linien von verschiedener Helligkeit. Sämmtliche Linien erscheinen bei Anwendung von Sauerstoff deutlicher als mit atmosphärischer Luft. Weder in die Flamme geleitetes Chlor noch Chromchlorid oder -Chlorür am Platindraht geben eigenthümliche Spectren. Die tief rothen Dämpfe der Chlorchromsäure absorbiren vor dem Spalt des Spectralapparats sämmtliches Spectrallicht, bis auf einen schmalen Streifen Roth.

Chlor-  
chromsäure.

Nach A. Vogel (3) ist das beim Leiten von trockenem Schwefelwasserstoff über Chlorchromsäure unter Erglühen

(1) Nach Schiff ist das von Reinsch (L. Gmelin's Handbuch, 4. Aufl., II, 584) beschriebene Doppelsalz von 2fach-chroma. und neutralem schwefels. Kali nur ein Gemenge dieser beiden Salze. — (2) J. pr. Chem. LXXXIX, 473 (mit Zeichnung des Spectrums); im Auss. Bull. soc. chim. VI, 20; J. pharm. [3] XLV, 99 (auch 818); Chem. Centr. 1864, 416. — (3) Aus dem N. Rep. f. Pharm. XI, 184 in Chem. Centr. 1868, 299.

neben Salzsäure entstehende grüne Pulver kein Schwefelchrom (1), sondern Chromoxyd.

Mangan.  
Manganver-  
bindungen.

Bringt man, nach F. Hoppe-Seyler (2), nicht zu verdünnte Lösungen von Uebermangansäure oder Uebermangans. Kali in einem Glase mit parallelen Wandungen in das Sonnenspectrum, so bemerkt man eine sehr kräftige Absorption des grünen und grüngelben Lichtes. Verdünnt man die Lösung mit Wasser, so treten (besonders schön beim Auffangen des Spectrums mit einem Papierschirm) fünf deutlich unterscheidbare Streifen auf, von denen (vom Roth ab gerechnet) der erste schwache nahe jenseits der Fraunhofer'schen Linie D, der zweite dunkle in der Mitte zwischen C und b, der dritte gleichfalls sehr dunkle auf E bis b reichend, der vierte zwischen b und F und der fünfte schwächste auf F liegen. Die schön purpurrothe Lösung des phosphors. Manganoxys zeigt, wenn concentrirt, ebenfalls die Absorption des grünen und grüngelben Lichts, aber beim allmäligen Verdünnen mit Wasser verschwindet nur die Dunkelheit in der Mitte des Spectrums, ohne daß bestimmte Absorptionsstreifen auftreten. Salzs. und schwefels. Manganoxyd verhalten sich wie das phosphors. Salz, nur treten bei diesen neue Absorptionen in Blau und Violett hinzu. Dagegen zeigt die beim Erhitzen einer Manganverbindung mit Bleihyperoxyd und Salpetersäure entstehende rothe Flüssigkeit die fünf Absorptionsstreifen der Uebermangansäure sehr deutlich, woraus sich ergibt, daß hierbei die letztere, und nicht, wie H. Rose (3) annahm, Manganoxyd entsteht.

Ueber-  
mangansäure.

Nach R. Böttger (4) ist das nachstehende Verfahren

- (1) Vgl. L. Gmelin's Handbuch der Chemie, 4. Aufl., II, 572. —  
 (2) J. pr. Chem. XC, 308; Zeitschr. Chem. Pharm. 1864, 91; im Ausz. Chem. Centr. 1864, 479; J. pharm. [3] XLV, 355; Bull. soc. chim. VI, 269; Sill. Am. J. [2] XXXVII, 408. — (3) Jahresber. f. 1858, 171. — (4) Beglückwünschungsschrift d. Frankf. physik. Vereins zur Jubelfeier des 100jährigen Bestehens der Senkenberg'schen Stiftung, 1863, 6; J. pr. Chem. XC, 156; Dingl. pol. J. CLXX, 286; Vierteljahrsschr. pr. Pharm. XIII, 221; im Ausz. Chem. Centr. 1864, 480; J. pharm. [3] XLV, 356.

zur Darstellung von übermangans. Kali empfehlenswerth : <sup>Ueber-</sup>  
Man bringt 4 Unzen Kalihydrat und 2 Unzen chlors. Kali <sup>manganesure.</sup>  
in einem nur zur Hälfte davon erfüllten Tiegel aus Eisen-  
blech zum Schmelzen, rührt dann in die vom Feuer ge-  
nommene Masse nach und nach 4 Unzen sehr feingerie-  
benen Braunstein ein und erhitzt dann die Mischung unter  
stetem Umrühren von Neuem, bis sie trocken und hart  
erscheint und die Wände des Tiegels einige Zeit dunkel-  
roth glühen. Die zerriebene Masse wird nun in der Siede-  
hitze in 5 Pfd. Wasser gelöst und in die heiße Lösung  
so lange Kohlensäure geleitet, bis ein Tropfen der Flüssig-  
keit auf weißem Fließpapier einen rothen, schnell braun-  
gelb werdenden, aber keinen grünen Rand zeigenden  
Fleck hervorbringt. Man gießt dann die erkaltete Flüssig-  
keit klar ab, filtrirt den Rest durch Schiefsbaumwolle  
und verdampft bis zur Krystallbildung. Nach 12 Stunden  
hat man eine schöne Krystallisation des Salzes, mit dem  
aus der Mutterlauge noch zu gewinnenden etwa 32 pC.  
des Braunsteins betragend. Reinen übermangans. Baryt  
erhält man leicht in großen derben Krystallen, wenn man  
die schwärzlich-grüne Lösung der geschmolzenen Masse  
mit Chlorbaryum ausfällt und den ausgewaschenen, in  
siedend heißem Wasser vertheilten violettblauen Nieder-  
schlag so oft mit kohlens. Gas behandelt, als sich noch  
eine purpurfarbene Lösung von übermangans. Baryt bildet.  
Diese wird nach dem Erkalten durch Schiefsbaumwolle  
filtrirt und über Schwefelsäure verdunstet. Durch Zer-  
setzung der Lösung des übermangans. Baryts mit schwefels.  
Ammoniak (oder auch das übermangans. Kali's mit Sal-  
miak) und Verdampfen erhält man übermangans. Ammo-  
niak in wohlausgebildeten Krystallen. — Ein Gemenge  
von 2 Th. trockenem übermangans. Kali und 3 Th. con-  
centrirter Schwefelsäure entwickelt nach Böttger (1)

(1) In der oben citirten Schrift, 8; J. pr. Chem. XC, 161; Viertel-  
jahrsschr. pr. Pharm. XIII, 225; Chem. Centr. 1864, 496.

wochenlang Sauerstoffgas als Ozon und wirkt als mächtiges Oxydationsmittel. Mehrere ätherische Oele (Thymianöl, Muskatblüthenöl, Terpentinöl, Spiköl, Zimmtcassienöl, Dostenöl, Rautenöl, Cubebenöl, Citronenöl) explodiren heftig, wenn man einige Tropfen mit nur einer Spur des Gemisches berührt. Andere ätherische Oele, wie auch Alkohol, Aether, Holzgeist, Benzol und Schwefelkohlenstoff entzünden sich rasch damit ohne Explosion. Trockenes Fließpapier fängt an zu glimmen unter Ausstoßen von rothen Dämpfen; Baumwolle (aber nicht Schießbaumwolle oder Schießpulver) entzündet sich. Trockene Gallussäure und Gerbsäure entzünden sich schon beim Zusammenreiben mit trockenem übermangans. Kali. Auf Zusatz weniger Tropfen Wasser entwickelt das Gemisch von übermangans. Kali und Schwefelsäure rothe Dämpfe von Uebermangansäure (1).

Arsen.  
Arsenverbindungen.

F. Reich (2) beobachtete eine krystallisirte, der Formel  $\text{AsO}_3, \text{SO}_3$  entsprechende Verbindung von arseniger Säure mit Schwefelsäure. Dieselbe hatte sich 6 bis 8 Zoll dick in wasserhellen Krystalldrusen in einem Kanal abgesetzt, der auf der Muldner Hütte (Freiberg) zur Fortführung von aus Kiesen erzeugter schwefliger Säure dient. Die  $\frac{1}{2}$  Zoll langen und 1 Linie dicken tafelförmigen Krystalle werden an der Luft undurchsichtig, feucht und hohl, indem Schwefelsäure abfließt, bis zuletzt nur arsenige Säure von der ursprünglichen Form zurückbleibt. Beim Erhitzen zerfällt die Verbindung in entweichende wasserfreie Schwefelsäure und in geschmolzene arsenige Säure. — Nach einer von dem verstorbenen Laurent hinterlassenen handschriftlichen Notiz (3) hatte Derselbe

(1) Vgl. auch Jahresber. f. 1862, 44. — (2) J. pr. Chem. XC, 176; kurze Notiz in Bull. soc. chim. VI, 129; J. pharm. [8] XLV, 188. — (3) Randbemerkung in Seinem Exemplar von L. Gmelin's Handbuch, welche J. Nicklès aus Veranlassung der vorstehenden Mittheilung veröffentlichte in J. pharm. [8] XLV, 184.

durch Erhitzen von arseniger Säure mit concentrirter Schwefelsäure, Abgießen der klaren Flüssigkeit vom ungelösten Antheil und theilweises Erkaltenlassen starkglänzende Krystalle (Prismen mit rectangulärer Basis) erhalten, welche auf einem porösen Stein in trockener Luft getrocknet die Zusammensetzung  $3\text{AsO}_3, \text{HO}, 4\text{SO}_3$  ergaben (gefunden :  $\text{SO}_3$  35,2,  $\text{HO}$  1,8 in 100). Aus der von den Krystallen abgegossenen Säure krystallisirte nach Zusatz von Wasser arsenige Säure in regulären Octaedern aus.

J. E. Wiederhold (1) hat über den festen Arsenwasserstoff Mittheilungen gemacht. Er bestätigt die Angabe von Soubeiran (2) u. A., daß der aus gasförmigem Arsenwasserstoff durch Chlor abgeschiedene braune Körper nur metallisches Arsen ist; in Berührung mit Luft, Salpetersäure oder Stickoxyd bildet sich dagegen ein Gemenge von Arsen mit festem Arsenwasserstoff. Zur Darstellung des letzteren im reineren (nur etwas Kohle enthaltenden) Zustande behandelt man eine gekörnte Legirung von 1 Th. Arsen mit 5 Th. Zink (wie man sie durch anfangs gelindes, dann stärkeres Erhitzen der reinen Metalle im bedeckten Tiegel und Ausgießen in kaltes Wasser erhält) mit Salzsäure und wäscht das ungelöst bleibende rothbraune Pulver mit Wasser. Das Product beträgt nur etwa  $\frac{1}{3}$  pC. der Legirung. Die durch Messen des in der Hitze entwickelten Wasserstoffs ausgeführte Analyse entspricht annähernd der Formel  $\text{As}_2\text{H}$ . Der feste Arsenwasserstoff ist ein voluminöses, rothbraunes (ursprünglich oder fein zertheilt vielleicht gelbes), in Wasser, Weingeist, Aether, Schwefelkohlenstoff und Terpentinöl unlösliches Pulver, das bei  $200^\circ$  in Arsen und Wasserstoff zerfällt und

(1) Pogg. Ann. CXVIII, 615; im Auss. J. pr. Chem. LXXXIX, 488; Chem. Centr. 1868, 679; Vierteljahrsschr. pr. Pharm. XIII, 277; Bull. soc. chim. V, 608. — (2) L. Gmelin's Handbuch der Chemie, 4. Aufl., II, 691.

Arzenverbindungen.

beim Erhitzen an der Luft mit gelber Flamme verglimmt. In rauchender Salpetersäure verbrennt es unter Lichtentwicklung, in Säure von 1,2 spec. Gew. oxydirt es sich langsamer, andere verdünnte Säuren sind ohne Einwirkung. Mit Chlor, Brom oder Jod zersetzt es sich unter Feuererscheinung, mit wässrigen Alkalien entsteht langsam Arsensäure. Der Staub bewirkt Entzündung der Schleimhaut der Nase.

Nach F. A. Flückiger (1) löst sich Fünffach-Schwefelarsen, aus der Natriumverbindung  $3\text{NaS}, \text{AsS}_5 + 15\text{HO}$  durch Essigsäure gefällt (2), zwar in Ammoniak vollständig auf, verhält sich jedoch in dieser Lösung wie ein Gemenge von Dreifach Schwefelarsen und Schwefel, insofern dieselbe nach kurzer Zeit Schwefel abscheidet und nach dem Verdunsten arseniga. und unterschwefliga. Ammoniak hinterläßt. Eine ammoniakalische Lösung von Dreifach-Schwefelarsen scheidet für sich keinen Schwefel ab; sie nimmt mit Leichtigkeit 2 Aeq. Schwefel auf und zeigt dann gleichfalls das angegebene Verhalten, welches Flückiger als weiteren Beweis dafür betrachtet, daß bei der Einwirkung von wässrigem Ammoniak auf Schwefel immer unterschwefliga. Salz entsteht. (Vgl. S. 171.)

Antimon.

Müller (3) fand in dem aus dem Grauspiefsglanzerz der Caspari-Zeche bei Arnsberg dargestellten Antimonmetall nur 0,05 pC. Blei und 0,01 pC. Eisen; der Rest war reines (arsenfreies?) Antimon. E. Reichardt (4) ermittelte im Grauspiefsglanzerz von Schleiz den Gehalt an Eisen (0,7 pC.) und an Schwefelarsen (0,04 bis 0,15 pC.).

G. Gore (5) hat Seine, auszugsweise schon veröffentlichten Beobachtungen über das aus Lösungen von Drei-

(1) Vierteljahrsschr. pr. Pharm. XII, 330. — (2) Jahresber. f. 1862, 161. — (3) Arch. Pharm. [2] CXIII, 221. — (4) Dingl. pol. J. CLXIX, 281. — (5) Chem. Soc. J. [2] I, 365; Chem. News VIII, 257, 281; im Ausz. Chem. Centr. 1864, 262; J. pharm. [3] XLV, 459.

fach-Chlor-, Brom- und Jodantimon electrolytisch abgeschiedene explosive Antimon in einer ausführlicheren Abhandlung dargelegt, welcher wir zur Ergänzung des schon früher Gegebenen (1) Folgendes entnehmen. — Als wesentliche Bedingungen für die Darstellung des explodirbaren Metalls bezeichnet Gore schwache constante Ströme (eine Batterie von 3 Elementen von Smee oder Grove) und stark saure Lösungen. Bei der Electrolyse der Chlorantimonlösung (diese wird erhalten aus 1 Th. Antimonoxyd und 5 bis 6 Th. Salzsäure von 1,12 spec. Gew.) muß der Strom eine solche Stärke haben, daß die Menge des Metalls, welche in einer Stunde auf einem Quadratzoll der Kathode (diese kann aus Kupfer, Silber oder Platin bestehen) niedergeschlagen wird, mehr als 0,045 Grm. beträgt; sobald diese Grenze erreicht wird, scheidet sich plötzlich statt des schwarzen amorphen explosiven Metalls reines krystallinisches und graues Antimon ab. Bei der Electrolyse des Bromantimons (die Lösung wird aus 1 Th. Antimonoxyd und 10 Th. wässriger Bromwasserstoffsäure von 1,3 spec. Gew. erhalten) soll die Menge der in einer Stunde auf dem Quadratzoll niedergeschlagenen Schicht 0,194 Grm. bis 0,324 Grm., bei der des Jodantimons (1 Th. Antimonoxyd ist in 15 Th. wässriger Jodwasserstoffsäure von 1,25 spec. Gew. zu lösen) 0,0648 Grm. betragen. — Für das aus Chlorantimon abgeschiedene Metall ist die Temperatur, bei welcher die plötzliche Wärmeentwicklung stattfindet, nach äusseren Umständen wechselnd; sie beginnt schon bei 77°, erreicht aber ihre volle Intensität erst, wenn das Metall in seiner ganzen Masse auf 93° bis 99° erhitzt wurde; Berührung mit einem rothglühenden Draht oder Ritzen mit einer Metallspitze bewirkt die plötzliche Zersetzung schon bei gewöhnlicher Temperatur. Ist das Metall von einem guten Wärmeleiter, z. B. heissem

(1) Jahresber. f. 1862, 162; vgl. auch Jahresber. f. 1855, 382; f. 1858, 177.



**Antimon.** Wasser, umgeben, so findet die Entladung nur allmählig statt. — Das aus Bromantimonlösung gefällte Metall ist heller gefärbt, matter und weniger fest als das aus Chlorantimon erhaltene; auf  $121^{\circ}$  erhitzt, entwickelt es bei der Berührung mit einem rothglühenden Draht mit explosionsartiger Heftigkeit bedeutende Wärme; ist das Metall nicht vorläufig auf diese Temperatur erhitzt, so bleibt die Wärmeentwicklung auf die mit dem Draht berührte Stelle beschränkt. Auch wenn die erhitzte Substanz mit einer Stahlspitze geritzt wird, zeigt sie keine Wärmeentwicklung (für sich erhitzt explodirt sie bei ungefähr  $160^{\circ}$ ). In einer Glasröhre geschmolzen gab es unter Zurücklassung von metallischem Antimon eine flüchtige Substanz von Butterconsistenz, deren Menge in den verschiedenen Schichten eines und desselben Niederschlages von 18,4 bis 20,5 pC. wechselte und welche nach Gore ein Gemenge von Dreifach-Bromantimon mit wässriger Bromwasserstoffsäure ist. — Die dritte Varietät des explosiven Metalls, aus Jodantimon erhalten, ist grau, schuppig, von wenig metallischem Ansehen und leichter zerreiblich als die beiden vorhergehenden. Sie zeigt eine viel geringere Wärmeentwicklung (diese tritt ein, wenn das Metall in seiner Masse auf  $176^{\circ}$  erhitzt worden ist; Berührung mit einem glühenden Draht bewirkt dieselbe nur dann, wenn das Metall vorher mindestens auf  $170^{\circ}$  erhitzt war) und grössere Zersetzbarkeit; häufig zerfällt sie schon in der electrolytischen Flüssigkeit unter Entwicklung von Wasserstoff zu Pulver. Beim Erhitzen in einer Röhre wurden daraus 22,2 pC. eines festen, rothen, schmelzbaren, mit Feuchtigkeit durchtränkten Sublimates (Dreifach-Jodantimon mit wässriger Jodwasserstoffsäure) erhalten. — Alle drei Varietäten geben durch andauerndes mässiges, die Temperatur der plötzlichen Zersetzung nicht erreichendes Erhitzen ihre Wärme allmählig ab; auch lassen sie sich nicht längere Zeit unverändert aufbewahren, nach ein- oder mehrjähriger Frist zeigen sie saure Reaction und säuerlichen Geruch, die

ihnen im unzersetzten Zustand nicht zukommen und geben dann bei der Digestion mit verdünnter Salzsäure und Weinsäure viel mehr lösliche Substanz ab als frisch dargestellt, wonach auch Gore die Ansicht, daß das explosive Metall eine chemische, wiewohl nach schwankenden Verhältnissen gebildete und unbeständige Verbindung ist, für die begründetere hält. Er bespricht noch das galvanische Aequivalent dieser Niederschläge (die Mengen derselben, welche gleichen Gewichtsmengen gelösten Zinks entsprechen) und die sehr verschiedenen Wärmemengen, welche sie bei der vollständigen plötzlichen Zersetzung, je nach der Anfangstemperatur des Metalls, entwickeln. — Bei der Electrolyse einer wässrigen Lösung von Fluorarsen erhielt Gore einen schuppigen Niederschlag, der ebenfalls schwache thermische Eigenschaften zeigte; Fluorantimon gab dagegen nur gewöhnliches krystallinisches Metall. — Auch andere Metalle scheinen sich bei der galvanischen Fällung mit Bestandtheilen des Electrolyten verbinden zu können: Silber, das aus einer mit Schwefelkohlenstoff versetzten Lösung von Cyansilber-Cyankalium niedergeschlagen wird, zeigt sich in seinen Eigenschaften sehr verschieden von dem aus reinem Doppelcyanür gefällten Metall.

Antimon.

J. Werther (1) fand mittelst des Spectroscops in käuflichem Tellur neben Blei einen Gehalt an Thallium. Das reine Tellur erleuchtet das grüne und blaue Spectralfeld bis etwa  $175^{\circ}$  (wenn die Natriumlinie bei  $100^{\circ}$  steht) sehr hell, ohne deutliche Linien; bei einem Thalliumgehalt tritt die grüne Linie desselben bei  $117^{\circ}$  bis  $118^{\circ}$  auf. Das Spectrum des Blei's unterscheidet sich von dem ähnlichen des Selens darin, daß die zahlreichen Lichtlinien des Selens im Blau und Grün in fast gleichem Abstand von einander auf einem sehr hell bis  $190^{\circ}$  erleuchteten Untergrund sich

Tellur.

(1) J. pr. Chem. LXXXVIII, 180; Chem. Centr. 1864, 404, 446.

abheben, während die grünen Linien des Blei's zwischen  $110^{\circ}$  und  $123^{\circ}$  enge neben einander, von da in weiteren Abständen liegen und sich aus einem bis  $165^{\circ}$  wenig erleuchteten Untergrund abheben.

Wismuth.

W. B. Herapath (1) macht auf den oft 0,05 bis 0,1 pC. betragenden Arsengehalt der käuflichen, als Arzneimittel verwendeten Wismuthsalze aufmerksam. Er empfiehlt, zur Entfernung des Arsens das Wismuthpräparat wiederholt mit verdünnter Natronlauge auszukochen, das ausgewaschene Oxyd in wenig Salpetersäure zu lösen und wieder durch Wasser zu fällen. Die alkalische Lösung enthält außer Arsen auch Thallium (vgl. S. 246).

Zink.

Fr. Stolba (2) hat nach dem zur Gewinnung von Bleikrystallen angewendeten Verfahren (3) auch große Krystalle von Zink erhalten. Es waren flache, vollkommen ausgebildete, senkrecht auf die Hauptaxe spaltbare, hexagonale Pyramiden, deren Kantenlänge 6 bis 7 MM. betrug (vgl. bei Zinkäthyl).

Zinkoxyd-  
hydrat.

Cornu (4) untersuchte krystallisirtes Zinkoxydhydrat,  $\text{ZnO}, \text{HO}$ , welches sich sehr langsam in einer ammoniakalischen Zinkoxydlösung bildete, in welche eine mit Messingdraht umwickelte Zinkplatte tauchte. Die zum Theil 2 MM. breiten und 3 bis 4 MM. langen Krystalle waren rhombische Prismen  $\infty P$  mit  $\infty \bar{P} \infty$ ,  $\infty \check{P} \infty$  und  $P$ ;  $\infty P : \infty P = 117^{\circ}30'$  und  $P : P$  über die Endecke =  $119^{\circ}50'$ . Sie wurden nur schwierig von Säuren angegriffen und verloren den Wassergehalt erst in ziemlich hoher Temperatur.

Indium.

Für die Fruchtbarkeit spectralanalytischer Untersuchungen hat die Entdeckung eines vierten neuen Metalls durch F. Reich und Th. Richter einen abermaligen

(1) Pharm. J. Trans. IV, 302; Rép. chim. appliquée V, 58; Dingl. pol. J. CLXIX, 40. — (2) J. pr. Chem. LXXXIX, 122; Chem. Centr. 1863, 768. — (3) Jahresber. f. 1862, 178. — (4) Bull. soc. chim. V, 64; Chem. Centr. 1863, 896.

Beleg geliefert. Dieselben hatten zwei Erzsorten (wesentlich Gemenge von Schwefelkies, Arsenkies, Blende und Bleiglanz, nebst geringen Mengen anderer metallischer Verbindungen, mit Kieselsäure und erdigen Substanzen) geröstet, mit Salzsäure zur Trockne verdampft und der Destillation unterworfen und beobachteten bei der Prüfung des so erhaltenen unreinen Chlorzinks eine indigblaue, bis jetzt nicht bekannte Spectrallinie. Eine nähere Untersuchung ergab, daß dieselbe einem Metall angehört, welches Reich und Richter in kleiner Menge isolirt und *Indium* genannt haben und für welches Sie in Ihrer ersten kurzen Notiz (1) vorläufig folgende Eigenschaften als charakteristisch anführen: Es bildet ein zerfließliches, lösliches Chlorid, dessen saure Lösung nicht fällbar ist durch Schwefelwasserstoff, wohl aber durch Ammoniak; das gefällte Oxydhydrat wird beim Erhitzen mit Soda auf Kohle leicht zu bleigrauen dehnbaren Metallkörnern reducirt, welche für sich erhitzt einen gelblichen Beschlag geben, der beim Erhitzen mit Kobaltlösung keine charakteristische Färbung annimmt. Die Verbindungen des Metalls geben ein Spectrum mit zwei hellen Linien, von welchen die eine etwas brechbarer ist als die Strontiumlinie  $\gamma$  und die andere, viel schwächere, der violetten Kaliumlinie  $\beta$  nahe liegt. Reich und Richter fanden später (2), daß das neue Metall nur in der Zinkblende und in dem aus Freiburger blendigen Erzen destillirten Zink enthalten ist; letzteres gab etwa 0,1 pC. an Indiumoxyd. Das angewandte Scheidungsverfahren war folgendes: Die indiumhaltige Auflösung wurde durch überschüssiges Ammoniak

(1) J. pr. Chem. LXXXIX, 441; Chem. Centr. 1863, 799; Dingl. pol. J. CLXX, 77; Bull. soc. chim. V, 604; Chem. News VIII, 123; Phil. Mag. [4] XXVI, 488; Instit. 1864, 136; Vierteljahrsschr. pr. Pharm. XIII, 268; Zeitschr. anal. Chem. II, 371; N. Arch. phys. nat. XIX, 144. — (2) J. pr. Chem. XC, 172; Chem. Centr. 1864, 506; Phil. Mag. [4] XXVII, 199; Instit. 1864, 175; Sill. Am. J. [2] XXXVII, 269.

**Indium.** gefällt, der geringe eisenhaltige Niederschlag in Säure gelöst, die Lösung mit Schwefelwasserstoff behandelt, das Filtrat nach der Oxydation abermals durch Ammoniak gefällt, der Niederschlag wieder gelöst und durch überschüssiges Kali gefällt. Das Eisenoxyd wurde zuletzt (die Trennung desselben durch essigs. Natron gelang nicht) durch doppelt-kohlens. Natron aus der Lösung fractionirt und vorsichtig gefällt und aus dem Filtrate durch Kochen unter weiterem Zusatz von Natronsalz das kohlens. Indium abgeschieden. — Reich und Richter geben nun in dieser zweiten Mittheilung eine genauere Charakteristik der Spectrallinien; bezüglich der anderen Eigenschaften des Metalls bemerken Sie noch Folgendes: Der auf Kohle beim Erhitzen gebildete Beschlag läßt sich mit der Reductionsflamme nur schwierig verjagen und färbt diese violett; dieselbe Färbung ertheilen geeignete Indiumsalze auch der Flamme einer Bunsen'schen Lampe. — Das Metall löst sich in Salzsäure unter Gasentwicklung auf; die Lösung wird durch Ferrocyankalium weiß, mit einem bläulichen Stich (wohl von Eisengehalt herrührend) gefällt; Ferridcyankalium giebt keine Fällung; Rhodankalium eine schwache röthliche Färbung. — Weinsäure verhindert die Fällung des Oxydes durch Ammoniak; Schwefelammonium bringt in einer solchen ammoniakalischen Lösung einen voluminösen weißen, durch Spuren von Schwefel-eisen schwach grünlich gefärbten Niederschlag hervor. Andererseits gab die salzs. Lösung des Metalls, mit Ammoniak übersättigt und dann mit Schwefelammonium versetzt, einen graubraunen Niederschlag (Reich und Richter lassen es für jetzt unentschieden, ob diese Färbung dem Schwefelindium selbst oder einer Verunreinigung zukommt). Kali fällt die Lösungen wie Ammoniak. Kohlens. Natron giebt einen krystallinischen Niederschlag von kohlens. Salz. — Das geglühte, noch Spuren von Eisenoxyd enthaltende Oxyd ist gelblich gefärbt und in Säuren leicht löslich; es unterscheidet sich von Thonerde durch

sein Verhalten zu Kobalt und seine Reducirbarkeit, durch seine leichte Löslichkeit in Säuren auch nach starkem Glühen und die Unlöslichkeit in Kali; auch bildet die schwefels. Lösung mit schwefels. Kali keinen Alaun. Durch Wasserstoff wird das Oxyd in der Glühhitze nicht reducirt; mit Kohlenpulver gemengt giebt es bei schwachem Glühen im Chlorstrom flüchtiges, festes, theilweise krystallinisches Chlorid von gelber Farbe, die aber vielleicht von einem Eisengehalt herrührt. An der Luft zerfließt das Chlorid; beim Eindampfen der Lösung zersetzt es sich theilweise, indem Salzsäure entweicht.

C. Rammelsberg (1) hat einige krystallisirte Zinnhüttenproducte von dem böhmischen Zinnwerk Schlackenwalde untersucht. 1) Eine 18,91 pC. Kupfer und 80,83 pC. Zinn enthaltende Legirung ( $\text{Cu}_3\text{Sn}_7$ ) von dem spec. Gew. 6,994; lange, weißse, hexagonale Prismen, deren sechs Flächen Winkel von nahe  $120^\circ$  bilden, ähnlich der Legirung  $\text{CuSn}_2$ , welche von Miller (2) beschrieben wurde. 2) Eine 8 pC. Eisen und 92 pC. Zinn enthaltende Legirung ( $\text{FeSn}_5$  oder  $\text{FeSn}_6$ ) von dem spec. Gew. 7,534; feine, hellgraue, quadratische Prismen (mit Winkeln von  $90^\circ$  und  $135^\circ$ ). Aehnliche Legirungen ( $\text{Fe}_3\text{Sn}$ ;  $\text{FeSn}_2$ ;  $\text{Fe}_2\text{Sn}_4$  und  $\text{Fe}_4\text{Sn}$ ) sind von Lassaigne, Nöllner (3) und Berthier beobachtet worden. 3) Ein wahrscheinlich durch Zusammenschmelzen von Wolfram mit Zinnstein und Quarz entstandenes schwarzes, zum Theil krystallisirtes Product, von dem spec. Gew. 4,524 und der Formel  $4(\text{RO}, \text{WO}_3) + 3[2\text{RO}, 3(\text{SnO}_2, \text{SiO}_2)]$  entsprechend zusammengesetzt ( $\text{RO} = \frac{4}{5}\text{FeO} : \frac{1}{5}\text{MnO}$ ). Die lang prismatischen, rechtwinkelig vierseitigen Krystalle sprechen für die Isomorphie der Salze der Zinn- und Wolframsäure. — Die krystallisirten Metalllegirungen sind nach Ram-

Zinn.  
Zinnverbindungen.

(1) Pogg. Ann. CXX, 54; im Auss. Chem. Centr. 1864, 263; Bull. soc. chim. VI, 353. — (2) Pogg. Ann. XXXVI, 478. — (3) Jahresber. f. 1860, 188.

melsberg als *isomorphe Mischungen* der Metalle zu betrachten, deren Zusammensetzung deshalb ohne Aenderung der Form wechselt und bei welchen die Isomorphie, wie die Heteromorphie (Dimorphie) der Metalle sich vielfach zu erkennen giebt. Er führt zur Begründung dieser Ansicht eine Anzahl krystallisirter Legirungen, sowie die Metalle an, welche danach als heteromorph zu betrachten wären (vgl. auch S. 2).

2101. Einer Reihe von Versuchen, welche R. Kersting (1) in Riga über die Anwendbarkeit von Bleiröhren zu Wasserleitungen anstellte, entnehmen wir die nachstehenden Zahlen, welche den Gehalt an Blei in Granen angeben, der sich in 10 Pfund der verschiedenen Sorten Wasser bei 24stündiger Berührung mit Bleiröhren zeigte :

	Dest. Wasser $\frac{1}{100}$ NaO, CO <sub>2</sub>	Düß- wasser	Canal- wasser	Dest. Wasser $\frac{1}{100}$ NH <sub>4</sub> O, NO <sub>3</sub>	Hartes Brunnenwasser	Dest. Wasser $\frac{1}{100}$ KO, NO <sub>3</sub>
Blei	0,88	0,19	0,15	0,15	0,04	0,01

Kersting schließt hieraus, daß das Blei am stärksten von kohlens. Alkali angegriffen werde und daß die Anwesenheit salpeters. Salze ohne wesentlichen Einfluß ist. Röhren von Kupfer oder Eisen geben ebenfalls Metall an das Wasser ab, erstere am meisten (bis zu 6,4 Gran in 10 Pfd.) bei Anwesenheit von (1 pC.) salpeters. Ammoniak, letztere am wenigsten bei einem Gehalt des Wassers an kohlens. Natron. Durch Filtriren des Wassers über etwas Holzkohle läßt sich der geringe (von der Medicinalbehörde Riga's als ganz unschädlich betrachtete) Metallgehalt vollständig entfernen. Die quantitative Bestimmung geschah durch Vergleichung der Färbungen, welche durch Schwefelwasserstoff in dem zu prüfenden Wasser und in Probelösungen von bestimmtem Metallgehalt entstanden. — J. C. Lermier (2) hat den Einfluß untersucht, welchen das Wasser in Dampfform (neben Luft und Kohlensäure) auf das metallische Blei und seine Legirungen mit

(1) Dingl. pol. J. CLXIX, 183. — (2) Dingl. pol. J. CLXVII, 248.

Zinn ausübt. Er hebt als wesentliches Resultat hervor, daß ein einfacher Dampfstrom, wie er in den gewöhnlichen Destillationsapparaten erzeugt wird, sehr energisch oxydierend auf reines Blei wirkt, daß aber diese Wirkung durch einen Gehalt an Zinn rasch vermindert wird, in der Art, daß sie bei 10 pC. Zinn nur etwa 0,3 bis 0,4, bei 50 pC. 0,13 bis 0,11 der für reines Blei geltenden beträgt. Je größer der Zinngehalt der Löthstellen ist, desto geringer ist die Gefahr, daß die wässerigen Destillate Blei enthalten, jedoch scheint auch ganz reines Zinn nicht absolut widerstandsfähig gegen den Dampfstrom zu sein. Met.

F. C. Calvert und R. Johnson (1) fanden bei Versuchen über die Einwirkung von Schwefelsäure auf Blei von verschiedener Reinheit (chemisch reines Blei, gewöhnliches Blei mit 0,4 pC. Zinn, 0,36 pC. Eisen und 0,4 pC. Kupfer, und Jungferablei von Derbyshire mit 0,01 pC. Zinn, 0,3 pC. Eisen und 0,4 pC. Kupfer), daß dieses Metall von der Säure um so mehr angegriffen wird, je reiner dasselbe ist. Die Quantität der einwirkenden Säure scheint (sofern eine schützende Decke von schwefels. Salz entsteht) auf die Menge des sich lösenden Blei's ohne Einfluß zu sein, wohl aber die Temperatur und Concentration. Während eine Säure von dem spec. Gew. 1,842 bei gewöhnlicher Temperatur auf den Quadratmeter Fläche von gewöhnlichem Blei 67,7 Grm., von Jungferablei 134 Grm. und von ganz reinem Blei 201 Grm. löste, nahm eine Säure von 1,705 spec. Gew. bei 45° beziehungsweise nur 54, 56 und 59 Grm. auf. Mit diesem Resultat in Einklang steht die Analyse des Bleis der Platten zweier Schwefelsäurekammern, von welchen das eine (bei einem Gehalt von 0,9 pC. Zinn) bei 15jährigem Gebrauch nur

(1) Chem. Soc. J. [2] I, 66; Chem. News VII, 44; Compt. rend. LVI, 140; Instit. 1868, 25; J. pharm. [3] XLIII, 218; J. pr. Chem. XCI, 188; Dingl. pol. J. CLXVII, 358; Chem. Centr. 1868, 559; Zeitschr. Chem. Pharm. 1864, 286.



wenig angegriffen war, während das nur Spuren von Zinn enthaltende Blei der anderen Kammer nach kaum einjähriger Verwendung überall stark corrodirt sich zeigte.

Bleiverbindungen.

Schwefelblei erhält man, nach Fr. Stolba (1), leicht in prachtvollen Drusen krystallisirt, wenn man dasselbe im gepulverten Zustande mit Kreide gemengt zum Rothglühen erhitzt. Nach dem Erkalten sind die Wände des Tiegels mit deutlichen Krystallen überzogen.

G. F. Rodwell (2) hat das Verhalten des schwefels. Bleis und Schwefelbleis gegen Wasserstoff und Kohlenoxyd näher untersucht. Erhitzt man schwefels. Blei in Glasröhren (welche davon kaum angegriffen werden) in einem Strome von ganz reinem Wasserstoffgas, so entwickeln sich noch vor dem Glühen gleichzeitig Wasser und schweflige Säure, allen Sauerstoff und die Hälfte des Schwefels enthaltend. In der Röhre bleibt ein Gemenge von metallischem Blei und Schwefelblei, welches erst bei stärkerem Erhitzen unter Rücklassung von reinem Blei die andere Hälfte des Schwefels als Schwefelwasserstoff entwickelt. Die ihrer Menge nach bestimmten Producte der Zersetzung (Blei, Wasser, schweflige Säure und Schwefelwasserstoff) entsprechen genau der Gleichung:  $2(\text{PbO}, \text{SO}_2) + \text{H}_2 = \text{Pb}_2 + \text{SO}_2 + \text{HS} + 6 \text{HO}$ . Die Reduction des schwefels. Bleis durch Kohlenoxyd geht weit schwieriger und erst in weit höherer Temperatur vor sich, was zur Folge hat, daß ein Theil des zuerst gebildeten Schwefelbleis auf noch unzersetztes schwefels. Blei einwirkt und damit die ursprünglich der Gleichung:  $2(\text{PbO}, \text{SO}_2) + 6 \text{CO} = \text{Pb} + \text{PbS} + \text{SO}_2 + 6 \text{CO}_2$  entsprechende Zersetzung verwickelter macht. Die Menge des Rückstands (Blei, Bleioxyd und Schwefelblei) und die der

(1) J. pr. Chem. LXXXIX, 122; Chem. Centr. 1863, 763. —

(2) Chem. Soc. J. [2] I, 42; im Ausz. Chem. Centr. 1863, 865; Zeitschr. anal. Chem. II, 370.

flüchtigen Producte (schweflige Säure und Kohlensäure) entspricht der Gleichung :  $19(\text{PbO}, \text{SO}_2) + 48 \text{CO} = \text{Pb}_8 + 4 \text{PbO} + 7 \text{PbS} + 12 \text{SO}_2 + 48 \text{CO}_2$ . 16 Aeq. des schwefels. Bleis werden dabei zuerst nach obiger Gleichung reducirt und 1 Aeq. des gebildeten Schwefelbleis zersetzt die übrigen 3 Aeq. schwefels. Bleis nach der bekannten Gleichung :  $3(\text{PbO}, \text{SO}_2) + \text{PbS} = 4 \text{PbO} + 4 \text{SO}_2$ . Die Menge der gebildeten Producte wechselt indessen mit der Temperatur und der Art der Vertheilung (der Dicke der Schichte) des schwefels. Salzes. — Gefälltes Schwefelblei nimmt beim Trocknen an der Luft stets Sauerstoff auf, dessen Menge bei 50° 0,006 bis 0,008 pC., bei 100 bis 120° 0,1 bis 0,2 pC. des Schwefelmetalls beträgt. Es entsteht dabei schwefligs. (nicht schwefels.) Blei, sofern verdünnte Säuren demselben unter Entwicklung von schwefliger Säure Blei entziehen. Beim Erhitzen auf 125 bis 150° entwickelt das Schwefelblei an der Luft schweflige Säure, indem es bisweilen unter Erglühen verglimmt. Aus essigs. Blei gefällt reißt es stets einen Theil dieses Salzes mit nieder. Vollkommen rein erhält man es durch Behandeln des gut ausgewaschenen und in kaltem Wasser vertheilten Niederschlags mit Schwefelwasserstoff, nochmaliges Auswaschen, Trocknen unter 100° und gelindes Erhitzen zuerst in trockenem Schwefelwasserstoffgas, zuletzt in Wasserstoffgas. Das bei 100° getrocknete Schwefelblei vermindert sein Volum beim Glühen in Wasserstoff-, Kohlenoxyd- oder Kohlensäure-Gas um etwa  $\frac{1}{8}$ , indem es in eine hellgraue sehr cohärente und bei längerem Glühen krystallinische Masse übergeht. Dieselbe besteht aus glänzenden mikroskopischen Würfeln, Octaedern und tafelförmigen Krystallen, an welchen letzteren das eine Ende stets flach, das andere Ende abgerundet oder kugelig ist. Am größten werden diese Krystalle, von welchen ein Theil auch sublimirt, bei beinahe vollendeter Reduction. In einer Atmosphäre von reinem Kohlenoxydgas verliert das Schwefelblei in der Rothglühhitze,

Bleiverbindungen.

Bleiverbin-  
dungen.

indem es ohne zu schmelzen in die eben beschriebene krystallinische Masse übergeht, etwa  $\frac{1}{2}$  pO. Schwefel; in heftiger Weisagflühhitze schmilzt es unter nicht grösserem Schwefelverlust (der als Schwefelkohlenstoff entweicht) und unter Bildung glänzender, oft  $\frac{1}{16}$  Zoll langer, würfelförmiger Krystalle, welche sich in dem vorderen Ende der Röhre absetzen.

Eine Lösung von basisch-essigs. Blei giebt in einer Flüssigkeit, welche auch nur 1 pC. eines salpeters. Salzes enthält, nach E. Guignet (1) einen in Wasser nur wenig, aber in Bleiessig löslichen, aus heißer Lösung krystallisirbaren Niederschlag von basisch-salpeters. Blei,  $\text{NO}_3$ ,  $2\text{PbO}$ ,  $\text{HO}$ . Fällt man Bleiessig mit salpeters. Blei aus, so bleibt eine in Nadeln krystallisirbare Verbindung von essigs. und salpeters. Blei in Lösung.

C. Stammer (2) hatte die Beobachtung gemacht, daß mit wenig Kalkhydrat versetzte Gypslösung sowohl nach Zusatz von überschüssigem Bleiessig als von neutralen Bleisalzen ein alkalisch reagirendes schwefelsäurehaltiges Filtrat giebt, in welchem Essigsäure einen Niederschlag von schwefels. Bleioxyd erzeugt. Auch für reine Gypslösung fand Er ein ähnliches Verhalten gegen Bleiessig. Da neutrale Gypslösung kein schwefels. Bleioxyd aufnimmt und bei der Fällung neutraler Bleisalze durch äquivalente Mengen von schwefels. Kalk das Filtrat schwefelsäurefrei ist, so folgerte Stammer, daß frisch gefälltes schwefels. Bleioxyd durch alkalische Gypslösung gelöst werde. — Nach W. Städel (3), welcher denselben Gegenstand weiter verfolgt und Versuche über das Verhalten von Bleiessig (Er prüfte halbessigs. und drittelessigs.

(1) Compt. rend. LVI, 358; Bull. soc. chim. V, 114; Zeitschr. Chem. Pharm. 1868, 191; J. pr. Chem. LXXXIX, 251; Chem. Centr. 1868, 689. — (2) Dingl. pol. J. CLXV, 209 (1862); Zeitschr. anal. Chem. I, 482 mit Bemerk. von Fresenius. — (3) Zeitschr. anal. Chem. II, 180; Chem. Centr. 1864, 810.

**Salz**) zu neutraler Gypslösung mitgetheilt hat, beruht die Erscheinung jedoch darauf, daß freies Bleioxyd (welches unter den angegebenen Umständen abgeschieden wird) neben schwefels. Kalk in die Lösung übergeht und sich mit diesem erst beim Ansäuern der Flüssigkeit umsetzt. Auch löst drittelessigs. Bleioxyd nach Städel etwas schwefels. Bleioxyd, halbs. dagegen nicht. — Derselbe hat ferner die Löslichkeit des schwefels. Bleioxydes in essigs. Kalk bestimmt: 12,2 Th. essigs. Kalk (in sehr verdünnter Lösung) nehmen 1 Th. schwefels. Bleioxyd auf.

Ueber das Vorkommen, die Gewinnung und das Ver- Thallium.  
halten des Thalliums sind auch in diesem Jahre wieder eine Reihe von Mittheilungen gemacht worden, welchen wir zur Ergänzung des im Jahresbericht für 1862, S. 176 zusammengestellten Folgendes entnehmen: Nach R. Böttger (1) enthält das an Cäsium und Rubidium reiche Badesalz von Nauheim Spuren von Chlorthallium. Ebenso das Badesalz von Orb und das Mutterlaugensalz der Soole von Dürrenberg. Entzieht man dem ersteren Salz durch öftere Behandlung mit 80procentigem Alkohol das Chlor-Cäsium und -Rubidium und vermischt dann die wässerige Lösung der in Alkohol ungelöst bleibenden Salzmasse mit wenig Platinchlorid, so entsteht ein hellgelber Niederschlag, der hauptsächlich aus Thalliumplatinchlorid besteht und nach mehrmaligem Auskochen mit wenig Wasser die Thalliumlinie, besonders charakteristisch bei Anwendung einer Wasserstoffflamme zeigt. Böttger (2) fand ferner Thallium in dem Kammerschlamm der Schwefelsäurefabrik zu Oker, in dem Flugstaub der Pyrite von Theux bei

(1) In der S. 185 angef. Abhandl. — (2) Jahresber. des Frankf. physik. Vereins, 1861-62, 58; Ann. Ch. Pharm. CXXVI, 175; J. pr. Chem. XC, 22; Vierteljahrsschr. pr. Pharm. XII, 365; Chem. Centr. 1863, 404; Dingl. pol. J. CLXVIII, 438; im Ausz. Ann. ch. phys. [8] LXVIII, 500; Bull. soc. chim. V, 451.

**Thallium.** Spaa, wie in der aus manchen Kiesen bereiteten Schwefelsäure. Der in letzterer durch Salzsäure entstehende Niederschlag enthalte Chlorthallium. Der selenreiche Schlamm der Zwickauer Fabrik, wie überhaupt der von der Verarbeitung von Rohschwefel, Kupferschiefer oder Blende resultirende Schlamm soll dagegen thalliumfrei sein. — Fr. Kuhlmann (1) erklärt die Thatsache, daß Böttger in dem Schlamm einer Anzahl mit Kiesen arbeitender Schwefelsäurefabriken kein Thallium auffinden konnte, dadurch, daß dasselbe in diesen Fabriken bis in die Bleikammer fortgerissen und von der stets sich erneuernden Säure gelöst werde. In der Fabrik zu Lille befindet sich vor der Bleikammer ein großer Raum, in welchem sich die leichter verdichtbaren Substanzen, wie arsenige Säure, Selen und auch das Thallium absetzen. Es giebt indessen auch Schwefelkiese, wie die von Saint-Bel bei Lyon, welche keine Spur Thallium enthalten. — W. F. Röpper (2) fand Spuren von Thallium in dem Flugstaub, der sich an den Siedekesseln amerikanischer Eisenwerke, welche (schwefelkieshaltige) Anthracite als Brennmaterial benutzen, absetzt. W. Herapath (3) fand, wie auch Crookes bestätigt, etwas Thallium im Wismuth.

W. Crookes (4) verfährt zur Gewinnung des Thal-

(1) Compt. rend. LVI, 171; Instit. 1868, 26; Ann. ch. phys. [3] LXVII, 428; Bull. soc. chim. V, 122; J. pr. Chem. LXXXVIII, 443; Dingl. pol. J. CLXVII, 455. — (2) Sil. Am. J. [2] XXXV, 420. — (3) In der S. 286 angef. Abhandl. — (4) Chem. News VIII, 159; Rép. chim. appliquée V, 485; J. pharm. [8] XLV, 216; Chem. Centr. 1864, 401. W. Crookes (Phil. Mag. [4] XXVI, 55; J. pr. Chem. XC, 19) hat seine Ansprüche bezüglich der Priorität der Entdeckung des Thalliums durch eine weitere Aufzählung von Thatsachen geltend gemacht (vgl. Jahresber. f. 1862, 177). Im Mining-Journal vom 14. Juli 1857 findet sich eine Angabe, daß ein gewisser Jos. Jones in den Abfällen der Schwefelsäurefabrikation ein als *Sulphurium* bezeichnetes, dem Arsen, Silber oder Aluminium verwandtes Metall aufgefunden habe, von welchem E. D. H. (Chem. News VII, 263) vermuthet, es sei identisch mit dem Thallium.

linna aus grossen Massen des Flugstaubs der Schwefelsäurefabriken in folgender Weise : Der (in der Regel auch Quecksilber, Kupfer, Arsen, Antimon, Eisen, Zink, Cadmium, Kalk, Selen, Ammoniak, Schwefelsäure, Salzsäure und Salpetersäure enthaltende) Staub wird in grossen hölzernen Gefässen zweimal mit dem gleichen Gewicht kochenden Wassers angerührt, die nach 24 Stunden abgehobene Flüssigkeit mit einem grossen Ueberschuss concentrirter Salzsäure vermischt und das sich abscheidende unreine Chlorthallium (aus 6000 Pfund Staub etwa 68 Pfund betragend) auf Leinwandfiltern ausgewaschen und abgepresst. Dasselbe wird nun durch Abrauchen mit dem gleichen Gewicht concentrirter Schwefelsäure in schwefels. Thallium, dieses durch Fällung mit Salzsäure wieder in Chlorthallium und letzteres nochmals in schwefels. Salz verwandelt, indem man es mit  $\frac{2}{3}$  seines Gewichts concentrirter Schwefelsäure bis zum Verjagen der Salzsäure erhitzt. Das krystallinisch erstarrende und unter heftiger Erhitzung in Wasser sich lösende schwefels. Thallium wird unter Zusatz von etwas Schwefelwasserstoff in 10 Th. heissen Wassers gelöst und das Filtrat der Krystallisation überlassen. Durch Glühen mit schwarzem Fluss wird das schwefels. Salz nur theilweise reducirt; beim Eintragen in schmelzendes Cyankalium entsteht eine leicht schmelzbare, graphitähnliche Masse von Thalliumsulfür. Quantitäten von weniger als  $\frac{1}{2}$  Pfund des Salzes reducirt man am besten durch den electrischen Strom, grössere Mengen durch Platten von reinem (in Säuren ohne Rückstand löslichem) Zink, welche man senkrecht in eine tiefe, die erwärmte Lösung des Salzes enthaltende Lösung stellt. Nach einigen Stunden wird der gebildete, von den Zinkplatten sich leicht ablösende Metallschwamm etwas gewaschen, gepresst, in einem eisernen Tiegel unter fortwährendem Ueberleiten von Leuchtgas geschmolzen und in Wasser oder in Barrén gegossen. Das Eisen wird durch das schmelzende Thallium nicht im Mindesten angegriffen. —

**Thallium.** R. Böttger (1) empfiehlt, den Flugstaub mit Wasser in der Siedehitze zu erschöpfen und aus dem erkalteten Auszug das Thallium mittelst dicker Stangen von Zink wiederholt auszufällen. Der Staub von Pyriten aus Theux liefere so  $\frac{1}{2}$  bis  $\frac{3}{4}$  pC. seines Gewichts an Thallium. Weniger vortheilhaft ist es, den heißen wässerigen Auszug des Staubs mit einem Ueberschuß von kohlen. und unterschweflgs. Natron zu kochen und aus dem Filtrat das Thallium mittelst Schwefelwasserstoff zu fällen. Am zweckmäßigsten versetzt man, nach Böttger (2), den heißen wässerigen Auszug des Flugstaubs in der Siedehitze mit unterschweflgs. Natron bis zur Bildung eines mennigrothen, aus Schwefelthallium, Schwefelarsen und Schwefel bestehenden Niederschlags, behandelt dann letzteren nach dem Auswaschen mit einer heißen Lösung von Aetznatron oder Cyankalium und löst das zurückbleibende Schwefelthallium in salpetersäurehaltiger Schwefelsäure. — Auch kann das Thallium aus dem wässerigen, heiß mit schwefliger Säure behandelten Auszug des Flugstaubs durch Jodkalium gefällt und das ausgewaschene, in verdünnter Natronlauge vertheilte Jodthallium durch Schwefelwasserstoff in Schwefelthallium verwandelt werden.

Das Thallium zieht sich nach Crookes (3) beim Abkühlen stark zusammen und der Ueberzug, mit dem es in der Wärme sich bedeckt, läßt sich durch Wasser augenblicklich entfernen, so daß die Oberfläche wieder glänzend wird. Das in einer Atmosphäre von Leuchtgas geschmolzene Metall läßt sich kaum vom Quecksilber unterschei-

(1) Jahresber. des Frankf. physik. Vereins, 1861-62, 66; Ann. Ch. Pharm. CXXVI, 266; J. pr. Chem. XC, 80; Chem. Centr. 1863, 409; Dingl. pol. J. CLXVIII, 444; J. pharm. [8] XLV, 216. — (2) Beglückwünschungsschrift des Frankf. physik. Vereins zur Feier des 100jährigen Bestehens der Senkenberg'schen Stiftung, 1863, 4; Ann. Ch. Pharm. CXXVIII, 248; J. pr. Chem. XC, 151; Rép. chim. appliquée V, 485. — (3) In der S. 246 angef. Abhandl.

den. Das spec. Gew. ist 11,9. Es ist hämmerbar, aber nicht sehr ductil, läßt sich durch Ziehen nur schwierig in Draht verwandeln, aber in der Kälte schweißen, und ist so weich, daß es mit Leichtigkeit durch Blei geritzt wird. Auf Papier erzeugt es einen dunkelen Strich mit gelbem Reflex, der in kurzer Zeit verschwindet, durch ein lösliches Schwefelmetall aber wieder hervortritt. In seinem diamagnetischen Verhalten steht es dem Wismuth nahe. Es schmilzt bei  $288^{\circ}$ , destillirt in der Rothglühhitze und bildet nur wenig über den Schmelzpunkt erhitzt an der Luft braune Dämpfe. Crookes ist der Ansicht, daß bei niedrigerem Preise das Thallium in der Feuerwerkerei (besonders zu Schiffsignalen) Anwendung finden werde, sofern das grüne Licht, welches es erzeugt, außerordentlich intensiv und monochromatisch ist. Ein prachtvolles Grünfeuer erzeugt eine Mischung von 8 Th. chlora. Thallium, 2 Th. Calomel und 1 Th. Harz.

L. de la Rive (1) bestimmte das spec. Gew. des Thalliums durch Wägen in Steinöl = 11,853 (gegen Wasser von  $11^{\circ}$  als Einheit) für geschmolzenes und = 11,808 für zu Draht gezogenes Metall. Das electrische Leistungsvermögen fand er, das des Silbers (bei  $0^{\circ}$ ) = 100 und das des Quecksilbers = 1,63 gesetzt. im Mittel Seiner Versuche für das Thallium bei  $12^{\circ}$  = 8,64 und diesen Werth für eine um  $t^{\circ}$  höhere Temperatur um  $t \cdot 0,0038$  desselben abnehmend. In naher Uebereinstimmung mit diesem Resultat steht das von Matthiessen und Vogt (2) gefundene, nach deren Bestimmungen die Leitfähigkeit  $\lambda$  des Thalliums für die Temperatur  $t^{\circ}$  ist :  $\lambda = 9,163 - 0,036894 t + 0,00008104 t^2$ .

(1) Compt. rend. LVI, 588; Instit. 1863, 98; N. Arch. ph. nat. XVII, 67; Bull. soc. chim. VI, 270; Ann. Ch. Pharm. CXXVIII, 128; Phil. Mag. [4] XXVI, 236; J. pr. Chem. XCI, 369; Chem. Centr. 1864, 404. — (2) Pogg. Ann. CXVIII, 481; Phil. Mag. [4] XXVI, 542; im Ausz. Ann. Ch. Pharm. CXXVIII, 128; Bull. soc. chim. VI, 270; Lond. R. Soc. Proc. XII, 472.



Thallium.

Das Thallium wird, nach Böttger (1), von allen Flüssigkeiten, unter welchen man es aufbewahrt, angegriffen, indem sich etwas Metall löst. Unter Steinöl oder Benzol überzieht es sich mit einer dunkelfarbigem Hülle, unter Chloroform bildet sich, indem das Metall anläuft, ein graugelber Niederschlag; absoluter Alkohol und Holzgeist nehmen sogleich Thallium auf; ebenso Essigäther, der dabei wasserhell bleibt, während die Oberfläche des Metalls krystallinisches Gefüge annimmt; in Berührung mit wasserfreiem Aether bildet sich sogleich ein gelbgraues krystallinisches Pulver. Während Böttger das Thallium neben die Alkalimetalle stellt, hebt O. L. Erdmann (2) hervor, daß bei aller Uebereinstimmung des Oxyds mit den Alkalien das kohlen. Salz doch darin eine Ausnahme zeige, daß es nicht alkalisch reagire. Schreibt man mit einem Stück Thallium auf Curcumapapier, so bräunen sich die nach einiger Zeit mit Wasser befeuchteten Züge, verschwinden aber wieder in dem Maße, als das Thalliumoxyd Kohlensäure ansieht. In Berührung mit Schwefelwasserstoff treten die Schriftzüge mit dunkelbrauner Farbe auf, um an feuchter Luft durch Bildung des schwefels. Salzes nochmals zu verschwinden. (Vgl. S. 254.)

Thalliumverbindungen.

Das reine Thalliumsesquichlorid scheidet sich nach W. Crookes und A. H. Church (3) beim Erkalten einer Auflösung des Chlortürs in Salpetersalzsäure in orangegelben, dem Jodblei ähnlichen Blättchen aus, die durch Umkrystallisiren aus heißem, mit Königswasser schwach angesäuertem Wasser rein erhalten werden. In trockenem Ammoniakgas verliert das Salz seinen Glanz, wird dunkeler und entwickelt dann bei stärkerem Erhitzen unter Schmelzung Salmiakdämpfe. Zuletzt bleibt, entsprechend der Gleichung:  $3 \text{ Tl}_2\text{Cl}_3 + 4 \text{ NH}_3 = 6 \text{ TlCl} + 3 \text{ NH}_4\text{Cl} + \text{N}$ , Thal-

(1) In der S. 185 angef. Abhandl. — (2) J. pr. Chem. LXXXIX, 381; Chem. Centr. 1864, 403. — (3) Chem. News VIII, 1; Chem. Centr. 1864, 411.

lithiumchlorür als dem Hornsilber ähnliche Masse, welche Thalliumver-  
bindungen. beim jedesmaligen Schmelzen gelb, beim Erkalten wieder weiß wird. — Aus einer concentrirten wässerigen Lösung von Thalliumoxyd, die in der Siedehitze mit Benzamid gesättigt wird, krystallisirt zuerst der Ueberschuss des letzteren, während aus der Mutterlauge auf Zusatz von viel absolutem Alkohol ein krystallinisches, aus feinen Nadeln bestehendes Pulver gefällt wird, von welchem Crookes und Church vermuthen, es sei *Thalliumbenzamid*,  $C_6H_5O_2, Tl, H, N$ . Es löst sich kaum in Alkohol, aber mit alkalischer Reaction in Wasser und zerfällt mit Salzsäure in Chlorthallium und Benzamid.

Das durch Fällung von Thalliumchlorid mit Ammoniak entstehende Thalliumhyperoxyd,  $TlO_3$ , löst sich nach E. Willm (1) beim Kochen mit Salmiak unter Ammoniakentwicklung und unter Bildung von Doppelsalzen, die durch Krystallisation nicht von constanter Zusammensetzung erhalten werden können. Ammoniak erzeugt in der kalten concentrirten Lösung der zuerst anschliessenden Krystalle einen weissen schweren, in der Siedehitze zersetzbaren Niederschlag, der nach der Behandlung mit concentrirtem Ammoniak und mit Alkohol der Formel  $NHTlCl, 2NH_4Cl$  entspricht. An feuchter Luft zersetzt sich diese Verbindung unter Abscheidung von schwarzem Thalliumoxyd, beim Erhitzen in einem zugeschmolzenen Rohr in Ammoniak, Ammoniaksalz und Thalliumchlorid (wahrscheinlich  $Tl_2Cl_3$ ). Die Lösung in Salzsäure liefert cubische oder octaëdrische, der Formel  $TlCl_3, 3NH_4Cl$  entsprechende Krystalle. Eine Lösung von Thalliumsesquichlorid wird bei Gegenwart von Salmiak durch Ammoniak nicht gefällt.

Bei der electrolytischen Zersetzung von neutralem oder ammoniakalischem schwefels. Thallium bildet sich, nach

(1) Bull. soc. chim. V, 354; Zeitschr. Chem. Pharm. 1863, 751; Chem. Centr. 1864, 410.

Thalliumver-  
bindungen.

Crookes (1), an dem Platinblech des positiven Pols braunes pulveriges Thalliumhyperoxyd,  $\text{TlO}_3$ , welches sich wieder löst, wenn die Flüssigkeit mehr und mehr sauer wird. Auch Böttger (2) hat die Bildung dieses braunen Oxyds auf electrolytischem Wege beobachtet. — Die von Lamy (3) schon bezweifelte Thalliumsäure existirt auch nach Crookes' neueren Versuchen nicht.

Die Auflösung von metallischem Thallium in überschüssiger starker Salpetersäure enthält nach Crookes (4) neben *salpeters. Thalliumoxyd* stets eine kleine Menge eines Salzes des schwarzen Oxyds,  $\text{TlO}_3$ , welches durch einige Tropfen Ammoniak als Hydrat gefällt wird. Das *salpeters. Thalliumoxyd* schmilzt bei etwa  $205^\circ$  unter Ausscheidung des vorhandenen schwarzen Oxyds und die Lösung liefert dann das reine, durch Ammoniak nicht fällbare Salz. *Chlors. Thalliumoxyd* ist schwerlöslich, krystallisirbar in langen wasserfreien Nadeln und wird durch Auflösen des Metalls in Chlorsäure oder durch Vermischen gesättigter Lösungen von chlors. Kali und *salpeters. Thallium* erhalten. Erhitzt man die Auflösung des chlors. Thalliums, so wird die Flüssigkeit unter Entwicklung von Sauerstoffsäuren des Chlors gelb und aus dem syrupartigen Rückstand schießen farblose glänzende Krystalle von wasserhaltigem *überchlors. Thalliumoxyd* an. Durch Wasser oder Alkohol werden dieselben sogleich unter Ausscheidung von Trioxyd entsprechend der Gleichung:  $\text{TlO}, \text{ClO}_7 + 3\text{HO} = \text{TlO}_3, \text{HO} + \text{ClO}_5 + 2\text{HO}$  zersetzt. Im Filtrat finden sich nur Spuren von Thallium. Auch an feuchter Luft werden die Krystalle des *überchlors. Salzes* sogleich schwarz und riechen dann nach Chlor. — Bezüglich des *phosphors. Thalliums*, welches Lamy als löslich, Crookes als flockigen Niederschlag

(1) Chem. News VII, 290. — (2) In der S. 245 (unter 2) angef. Abhandl. — (3) Jahresber. f. 1862, 183. — (4) Chem. News VIII, 195.

beschreibt (1), giebt Letzterer (2) weiter an, daß in einer mit überschüssiger Phosphorsäure und dann mit Ammoniak versetzten heißen Lösung von salpeters. Thallium ein krystallinischer Niederschlag entstehe, der weder Wasser noch Ammoniak enthalte und wahrscheinlich der Formel  $3\text{TlO}, \text{PO}_5$  entspreche, sofern sich beim Kochen mit salpeters. Silber ohne Aenderung der neutralen Reaction gelbes phosphors. Silber bilde. Von diesem phosphors. Thallium lösen 100 Th. Wasser 0,67 Th. bei  $100^\circ$  und 0,49 Th. bei  $15^\circ$ . Es ist leicht löslich in Salpetersäure und verwandelt sich beim Schmelzen in ein braunes Liquidum, das beim Erkalten orangegelb, zuletzt wieder weiß wird und krystallinisch erstarrt. *Kohlens. Thalliumoxyd* bildet sich nach Crookes (3) in dünnen Nadeln an der Oberfläche des Metalls, wenn dieses befeuchtet der Luft ausgesetzt wird. In größeren Mengen kann es erhalten werden, indem man das durch Eingießen des geschmolzenen Metalls in kaltes Wasser erhaltene gekörnte Thallium befeuchtet in eine warme Atmosphäre bringt und nach einigen Stunden mit siedendem Wasser auslaugt; durch Wiederholung dieser Behandlung läßt sich im Laufe einiger Tage die ganze Menge des Metalls in Oxyd verwandeln, das hierauf entweder durch Einleiten von Kohlensäure in die Lösung, oder durch Erhitzen derselben mit überschüssigem kohlens. Ammoniak, in kohlens. Salz überzuführen ist. Letzteres krystallisirt beim Erkalten in gelblich gefärbten Nadeln, die durch wiederholtes Umkrystallisiren vollkommen farblos erhalten werden. Crookes' Angaben bezüglich der Zusammensetzung und des Verhaltens dieses Salzes stimmen mit denen Lamy's (4) überein; doch zersetzt es sich nach Ihm schon bei schwacher Glühhitze unter Entwicklung von Gasblasen und weißen Dämpfen theilweise (der Gewichts-

Thalliumver-  
bindungen.

(1) Vgl. Jahresber. f. 1862, 186. — (2) Chem. News VIII, 219. —  
(3) Chem. News VIII, 231. — (4) Jahresber. f. 1862, 186.

Thalliumver-  
bindungen.

verlust betrug bei 5 Minuten langem Glühen 8,5 pC.). Das geschmolzene Salz hat eine dunkelgraue Farbe. — 100 Th. Wasser lösen bei 15°, 4,2 Th., bei 100° 27,21 Th., die Lösung hat einen schwach ätzenden und metallischen Geschmack und zeigt alkalische Reaction, welche nach Crookes auch beim Uebersättigen mit Kohlensäure nicht völlig aufgehoben wird. — Crookes (1) bestätigt Lamy's Angaben (2) in Bezug auf Zusammensetzung und Eigenschaften des schwefels. *Thalliumoxyds*; Er hält dasselbe wegen seiner Beständigkeit in hoher Temperatur (bei 8stündigem lebhaftem Rothglühen verlor eine Probe nichts an Gewicht) für eine zur quantitativen Bestimmung geeignete Form. — Die Krystalle des schwefels. Thalliums sind nach V. v. Lang (3) mit denen des schwefels. Kali's isomorph. Sie gehören ebenfalls dem rhombischen System an und zeigen die Flächen  $\infty P_{\infty} . \infty P_2 . \infty P . \infty \bar{P}_{\infty} . P . \bar{P}_{\infty}$ , prismatisch in der Richtung der Hauptaxe ausgebildet und mit stark vorwaltenden Flächen  $\infty P_{\infty}$ . — Bei Gegenwart von schwefels. Ammoniak schießt das Salz nach Crookes (4) in langen gestreiften, denen des Schwefelcyankaliums ähnlichen Krystallen an. — Chromsäure bildet nach Crookes (5) mindestens 3 Verbindungen mit Thalliumoxyd. *Neutrales chroms. Salz*,  $TlO, CrO_3$ , entsteht bei der Digestion des zweifach-sauren Salzes mit Ammoniak und ist ein blasgelber Niederschlag. *Zweifach-chroms. Salz* wird aus den löslichen Thalliumoxydsalzen durch zweifach-chroms. Kali als orangegeletter Niederschlag gefällt, bei der Digestion mit verdünnter Salpeter- oder Schwefelsäure geht es in hellrothes *dreifach-chroms. Salz*,  $TlO, 3CrO_3$ , über. Einfach- und zweifach-saures Salz werden beim Kochen mit mäßig starker Sal-

(1) Chem. News VIII, 248. — (2) Jahresber. f. 1862, 186. — (3) Phil. Mag. [4] XXV, 248; Ann. Ch. Pharm. CXXVIII, 76; Pogg. Ann. CXVIII, 680; Bull. soc. chim. V, 458; Chem. Centr. 1864, 144. — (4) Chem. News VIII, 248. — (5) Chem. News VIII, 255.

petersäure gelöst, wonach die Lösung beim Erkalten zinnoberrothe Krystalle, wahrscheinlich ebenfalls von dreifach-saurem Salz, absetzt. Alle drei Salze sind schwerlöslich; 100 Th. Wasser lösen bei 15°, 0,0354 Th., bei 100° 0,2279 Th. des dreifach-sauren Salzes. Durch concentrirte Salzsäure werden sie unter Entwicklung von Chlor und Bildung von Chromsesquichlorid und löslichem Thalliumperchlorid zersetzt; bei der Behandlung mit Salzsäure und Alkohol wird ihr ganzer Thalliumgehalt als unlösliches Chlortür abgeschieden. — *Essigs. Thalliumoxyd*,  $\text{TlO}$ ,  $\text{C}_4\text{H}_3\text{O}_3$ , wird nach Crookes (1) durch Lösen des kohlen. Salzes in schwach überschüssiger concentrirter Essigsäure, Verdampfen und Erhitzen bis zum Schmelzen, Lösen des Rückstandes und Verdampfen in seidigen weißen Nadeln erhalten. Das Salz fängt erst bei 171° an sich zu zersetzen, löst sich leicht in Wasser und Alkohol und ist nur in einer feuchten Atmosphäre zerfließlich (2). Die Lösung desselben wird durch Schwefelwasserstoff sogleich vollständig gefällt.

Thalliumverbindungen.

Nach von Lamy (3) an Thieren angestellten Versuchen ist das Thallium ein energisches Gift. Es bewirkt heftige Schmerzen in den Eingeweiden, Zittern, mehr oder weniger vollständige Lähmung der unteren Glieder und dann den Tod. Ein junger Hund unterlag bei einer Gabe von 0,1 Grm. schwefels. Salz nach 40 Stunden; an 5 Grm. starben 2 Hühner, 6 Enten und 3 Hunde. Paulet (4) hält das Thallium für giftiger als das Blei. 1 Grm. kohlen. Thallium tödtete ein Kaninchen nach wenigen Stunden, bei geringerer Gabe erst nach einigen Tagen unter Lähmung der Respirations- und Bewegungsorgane. Auch beim

Wirkung des Thalliums.

(1) Chem. News VIII, 279. Bestiglich der obigen Thalliumsalze auch Chem. Centr. 1864, 405; Zeitschr. anal. Chem. II, 201. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1862, 189. — (3) Compt. rend. LVII, 442; Instit. 1868, 266; J. pharm. [9] XLIV, 285; Chem. Centr. 1864, 287; J. pr. Chem. XCI, 366. — (4) Compt. rend. LVII, 494; Instit. 1868, 290; Chem. Centr. 1864, 287.

Eipreiben auf die Haut und besonders bei subcutaner Injection wirkt es tödtlich. — L. Grandeau (1) fand, daß eine Gabe von 1 Grm. schwefels. Thallium für einen Hund nach 5 Tagen unter allen Symptomen einer Bleivergiftung tödtlich war, während bei einem anderen Hunde 1,5 Grm. Bleizucker nur Erbrechen veranlaßten. Crookes (2) betrachtet die giftige Wirkung des Thalliums als zweifelhaft, sofern Er sowohl beim Einathmen der Dämpfe, wie beim Verschlucken von ein bis zwei Grm. Thalliumsals keine besondere Wirkung an sich beobachtet habe. Das schwefels. Salz färbt, ähnlich den Quecksilbersalzen, Nägel und Haare; die Epidermis wird davon gelb und hornartig.

Eisen.  
Verbindun-  
gen dessel-  
ben.

F. Malaguti (3) hat Seine Beobachtungen über Bildung und Eigenschaften des magnetischen Eisenoxyds (4) ausführlicher dargelegt und zugleich Bestimmungen der Dichte und der Wärmecapacität dieses Oxydes mitgetheilt, welche Lallemand ausgeführt hat und die Er als beweisend dafür betrachtet, daß dasselbe eine eigenthümliche, von der des nicht magnetischen Oxydes verschiedene und von einem etwaigen spurweisen, durch Reagentien nicht mehr nachweisbaren Gehalt an Eisenoxydul ganz unabhängige moleculare Structur besitzt. Lallemand fand die Dichte des nicht magnetischen, bei 300° getrockneten Oxydes = 4,784 bei 15°, die des magnetischen (durch Fällen von schwefels. Eisenoxydul mittelst Ammoniak und Aussetzen an die Luft erhaltenen, dann gleichfalls bei 300° getrockneten) = 4,686 bei 15°, zuweilen noch geringer. Bis zum lebhaften Rothglühen erhitzt (wobei der Magnetismus verschwindet) nehmen beide Oxyde die Dichte von 5,144 an (5). Das magnetische Oxyd ist fast eben so wirksam wie Oxyduloxyd und hat eine hellziegelrothe Farbe;

(1) Instit. 1868, 888. — (2) In der S. 246 (unter 4) angef. Abhandl. — (3) Ann. ch. phys. LXIX, 214. — (4) Jahresber. f. 1862, 191. — (5) Vgl. Jahresber. f. 1847-48, 448.

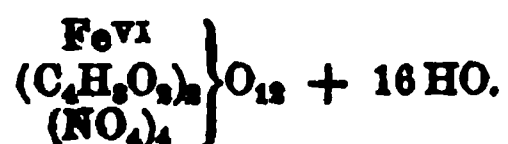
das nicht magnetische ist dunkeler, dem amorphen Phosphor ähnlich. Die Wärmecapacität ergab sich für das nicht magnetische Oxyd = 0,1863; für das magnetische = 0,1794, wenn beide bei 300° getrocknet waren; nach lebhaftem Glühen zeigten beide Oxyde dieselbe Capacität 0,1780 bis 0,1734 (1).

L. C. Levoir (2) theilt eine weitere Anzahl (3) von Thatsachen mit, zur Begründung der Ansicht, daß das Eisenoxyd im Entstehungszustand das Vermögen besitze, Alkalien aus ihren Verbindungen abzuscheiden.

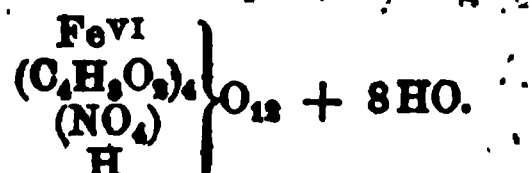
A. Scheurer-Kestner (4) hat, im Anschluß an die früheren Mittheilungen (5), eine weitere Anzahl von neuen Eisensalzen beschrieben, aus deren Existenz Er ebenfalls auf die [noch keineswegs damit erwiesene sechsatomige Natur (6)] des Eisens schließt. (In den nachstehenden Formeln ist Fe = 28 beibehalten.) *Dichlortetraessigs. Eisenoxyd*,  $\text{Fe}_4(\text{C}_4\text{H}_5\text{O}_2)_4\text{Cl}_2\text{O}_8 + 6\text{HO}$ , erhält man in gelblich-rothen Prismen durch Behandlung von Eisenoxydhydrat mit Salzsäure und Essigsäure oder durch Oxydation einer Lösung von Eisenchlorür in concentrirter Essigsäure mittelst Salpetersäure. Es löst sich leicht in Wasser und in Alkohol und entwickelt beim Kochen Essigsäure, indem dichlortriessigs. Salz in Lösung bleibt. Aus einer mit

(1) Der von Regnault für Colcothar gefundene Werth ist = 0,1786. — (2) J. pr. Chem. LXXXIX, 145. — (3) Vgl. Jahresber. f. 1861, 165. (4) Ann. ch. phys. [3] LXVIII, 472; Bull. soc. chim. V, 342; Compt. rend. LVI, 1092; Zeitschr. Chem. Pharm. 1863, 539; J. pr. Chem. XCI, 374; Chem. Centr. 1863, 1077; 1864, 381. — (5) Jahresber. f. 1861, 307; f. 1862, 193. — Die im Jahresber. f. 1861, 307 gegebenen Formeln der Salze II und III sind in nachstehender Weise zu berichtigen:

II Diaetetotetraalpeters. Eisenoxyd



III Tetraoctomonocalpeters. Eisenoxyd



— (6) Vgl. H. Schiff, in der im Jahresber. f. 1862, 151 angef. Abhandl. und E. Erlenmeyer, Zeitschr. Chem. Pharm. 1863, 543.



Miserverbindungen.

Salpetersäure oxydirten Mischung von Eisenchlorür und essigs. Eisenchlorür krystallisirt zuerst tetracetdisalpeters., dann salpeters. Eisenoxyd und zuletzt Eisenchlorid. Durch salpeters. Silber wird das dichlortetraessigs. Salz langsam zersetzt in Chlorsilber und in krystallisirbares *tetracetdisalpeters. Eisenoxyd*,  $\text{Fe}_4(\text{C}_4\text{H}_3\text{O}_2)_4(\text{NO}_3)_2\text{O}_{12} + 12 \text{HO}$ .  $\rightarrow$  *Triacetdisalpeters. Eisenoxyd*,  $\text{Fe}_4(\text{C}_4\text{H}_3\text{O}_2)_3(\text{NO}_3)_2\text{HO}_{12} + 16 \text{HO}$ , wird durch Zersetzung von 1 Mol. dichlortriessigs. Salz mit 2 Mol. salpeters. Silber in schönen rothen Krystallen erhalten. *Basisch-essigs. Eisenoxyd*,  $\text{Fe}_{12}(\text{C}_4\text{H}_3\text{O}_2)_2\text{H}_4\text{O}_{24}$ , entsteht als ocherartiger Niederschlag beim Stehen einer Lösung von essigs. Eisenoxydul an der Luft. *Ameisena. Eisenoxydul*,  $\text{Fe}_2(\text{C}_2\text{HO}_2)_2\text{O}_4 \cdot 4 \text{HO}$ , bildet grüne, nur wenig in kaltem Wasser, leichter in Ameisensäure und nicht in Alkohol lösliche Krystalle. *Ameisens. Eisenoxyd*,  $\text{Fe}_4(\text{C}_2\text{HO}_2)_6\text{O}_{12} + 2 \text{HO}$ , setzt sich aus der Lösung von frisch gefälltem Eisenoxydhydrat in Ameisensäure in gelben, glänzenden Krystallen ab, welche sich leicht in heissem Wasser lösen. Das beim Glühen bleibende Oxyd hat noch die Form der Krystalle. Das neutrale Oxydulsalz setzt an der Luft Eisenoxydhydrat ab, während ein mehr oder weniger basisches Oxydsalz in Lösung bleibt. Beim Kochen des ersteren an der Luft fällt ein basisches Salz von der Formel  $\text{Fe}_4(\text{C}_2\text{HO}_2)_2\text{H}_2\text{O}_{12}$  nieder. *Triformiosalpeters. Eisenoxyd*,  $\text{Fe}_4(\text{C}_2\text{HO}_2)_3(\text{NO}_3)_2\text{H}_2\text{O}_{12} + 6 \text{HO}$ , setzt sich im leeren Raum aus einer mit Salpetersäure oxydirten Lösung von ameisens. Eisenoxydul in rothen, goldgelb schillernden, sehr leicht zersetzbaren Krystallen ab, während die Mutterlauge neutrales ameisena. Eisenoxyd enthält. *Dichlortetra-ameisens. Eisenoxyd*,  $\text{Fe}_4(\text{C}_2\text{HO}_2)_4\text{Cl}_2\text{O}_8 + 6 \text{HO}$ , erhält man beim Stehen einer mit Salpetersäure oxydirten Lösung von Eisenchlorür in Ameisensäure als rothgelbe, in Alkohol schwer lösliche Warzen. *Diformiodiacetosalpeters. Eisenoxyd*,  $\text{Fe}_4(\text{C}_2\text{HO}_2)_2(\text{C}_4\text{H}_3\text{O}_2)_2(\text{NO}_3)_2\text{HO}_{12} + 10 \text{HO}$ , entsteht bei der Oxydation gleicher Aeq. von ameisens. und essigs. Eisenoxydul und bildet beim Stehen der leicht zer-

setzbaren Lösung über Schwefelsäure eine rothe krystal-  
linische, sehr zerfließliche Masse, welche nach und nach Eisenverbin-  
dungen.  
6 HO verliert. *Eisenfluorür*,  $\text{Fe}_2\text{Cl}_2 + 16 \text{HO}$ , setzt sich  
aus der Lösung von Eisen in wässriger Flusssäure als  
hellgrüne, nur wenig in Wasser, aber leicht in der Säure  
lösliche Krystallmasse ab, welche bei Luftabschluss erhitzt  
wasserfrei und weiß wird. *Eisenfluorid*,  $\text{Fe}_2\text{F}_6 + 18 \text{HO}$ ,  
bildet sich bei der Behandlung einer sauren Lösung von  
Eisenfluorür mit Salpetersäure in farblosen, schwer lös-  
lichen Krystallen, die bei  $100^\circ$  nur  $\frac{1}{3}$  des Wassers und  
in höherer Temperatur auch Säure verlieren. Das Eisen-  
fluorid bildet mit Eisenoxyd keine lösliche basische Ver-  
bindung und auch keine mehrsäurigen Salze; seine Lösung  
wird durch Alkalien nur unvollkommen zersetzt; Ammo-  
niak fällt ein gelbes basisches Salz.

Porcizinsky (1) hat einige der von Roussin (2)  
als Doppel-Nitrosulfurete des Eisens bezeichnete Verbin-  
dungen dargestellt und andere Formeln dafür gefunden.  
Die beim tropfenweisen Zusatz eines Eisenoxydsalzes zu  
einer Mischung von Schwefelammonium und salpetrigs.  
Kali entstehende (nach Roussin der Formel  $\text{FeSNO}_2 +$   
 $\text{Fe}_2\text{S}_2\text{NO}_2 + \text{HS}$  entsprechende) Verbindung hat nach  
Porcizinsky's Analyse die Formel  $\text{FeS}, \text{Fe}_2\text{S}_2(\text{NO}_2)_2 +$   
 $2 \text{HO}$ . Sie wird am leichtesten dargestellt durch Vermi-  
schen eines mit Stickoxyd gesättigten Eisenoxydsalzes  
mit Schwefelwasserstoff-Schwefelnatrium bis zur neutralen  
Reaction, Erwärmen auf  $100^\circ$  und Verdampfen des Filtrats,  
wo sich büschelförmig gruppirte Nadeln absetzen, welche  
durch wiederholtes Umkrystallisiren aus absolutem Alkohol  
zu reinigen sind. Die schwarzen, lebhaft pechglänzenden,  
tafelförmigen Krystalle gehören dem monoklinometrischen  
System an und erscheinen als Combinationen des Prismas

(1) Ann. Ch. Pharm. CXV, 302; im Auss. Chem. Centr. 1868,  
678; J. pr. Chem. LXXXIX, 123; Bull. soc. chim. V, 320. — (2) Jah-  
resber. f. 1858, 198.

Eisenverbindungen.

$\infty P$  mit  $OP$  einer Hemipyramide und einem Klinodoma. Im reinen Zustande zersetzt sich die Verbindung nur langsam an der Luft; sie verliert bei  $115^{\circ}$  nichts an Gewicht, verglimmt bei  $160^{\circ}$  unter Abgabe von Stickoxyd und Wasser und zersetzt sich mit Säuren unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff. Salze schwerer Metalle erzeugen in der Lösung unter Freiwerden von Stickoxyd eine Fällung von Schwefelmetall, während ein Eisensalz in Lösung bleibt. Vermischt man die Lösung der Verbindung mit Aetzkali, so entwickelt sich erst bei stürmischem Kochen Ammoniak und aus dem verdampften Filtrat setzen sich beim Stehen über Schwefelsäure schwarze triklinometrische Krystalle (mit monoklinometrischem Habitus) der Kaliumverbindung  $KS, Fe_2S_2(NO_2)_2$  (bei  $100^{\circ}$ ) ab. Diese ist leicht in Wasser, schwer in Alkohol, nicht in Aether löslich, verliert bei  $100^{\circ}$  16,5 pC. Wasser, verpufft bei stärkerem Erhitzen und wird nicht durch Alkalien, wohl aber durch Säuren zersetzt.

Nach P. Christofle und F. Beilstein (1) wird Phosphoreisen, obschon verdünnte Säuren nicht darauf einwirken, durch Wasserstoff im *status nascens* unter Entwicklung von Phosphorwasserstoff zerlegt.

Roheisen.

Rammelsberg (2) hält die von Karsten in allgemeiner Weise gegebene Charakteristik des grauen und weissen Roheisens (wonach beide als Kohleneisen betrachtet werden, graues als solches mit einem kleineren nur theilweise gebundenen, weisses mit einem grösseren und vollständig gebundenen Kohlenstoffgehalt) für eben so wenig mit den Thatsachen vereinbar, als die von Gurlt (wonach graues Roheisen der Formel  $Fe_3C$ , weisses der Formel  $Fe_4C$  entsprechend zusammengesetzt sein soll). Er zieht aus

(1) In der S. 111 citirten Mittheilung. — (2) Berl. Acad. Ber. 1863, 188; J. pr. Chem. LXXXIX, 398; Dingl. pol. J. CLXX, 193; Arch. Pharm. [2] CXVI, 201; Chem. Centr. 1863, 553; im Ausz. Instit. 1863, 352; Bull. soc. chim. VI, 67; Chem. News IX, 157.

einer Reihe von Analysen den Schluss, daß der Kohlenstoffgehalt des Spiegeleisens keineswegs, wie Karsten annahm, immer 5 bis 6 pC. beträgt, sondern sich häufig nicht über 3,6 bis 3,9 pC. erhebt (im Spiegeleisen von Mägdesprung hatte Bromeis 3,8 pC. Kohlenstoff gefunden; Rammelsberg erhielt bei Anwendung verschiedener Methoden ebenfalls 3,8 bis 3,9 pC.), und daß ein theilweiser, bis zur Herstellung jenes Verhältnisses gehender Ersatz des Kohlenstoffs durch Silicium nicht angenommen werden kann, weil gerade das an Kohlenstoff reichste Eisen auch den größten, und das an Kohlenstoff ärmste den kleinsten Siliciumgehalt zeigt. — Er erinnert daran, daß nach früheren Beobachtungen von Bromeis weißes Roheisen, insbesondere Spiegeleisen, nicht nothwendig durch die Abwesenheit von Graphit characterisirt ist, welche Thatsache Er für Spiegeleisen von der Lohhütte bei Müsen (Siegen) bestätigt fand. Der Graphit ist darin stellenweise zwischen den Blättern des Metalls mit der Loupe zu erkennen; die Zersetzung größerer Mengen ergab 1,61 pC. freien Kohlenstoff, wonach der gebundene nur 4,2 pC. beträgt, wenn der Gesamtgehalt nach Karsten zu 5,8 pC. angenommen wird. Gleichwohl muß Spiegeleisen als eine homogene und physikalisch wohl characterisirte Verbindung betrachtet werden, deren Krystallform, wie Rammelsberg vermuthet, dem rhombischen System angehört (einmal ist es Ihm gelungen, in Höhlungen des blätterigen Metalls kleine, unvollkommen ausgebildete, rechtwinkelig vierseitige Tafeln aufzufinden, die an zwei gegenüberstehenden Seiten eine Zuschärfung von  $112^{\circ}24'$  und den Winkel der Zuschärfung mit der Tafelfläche  $= 123^{\circ}45'$  zeigten). Er betrachtet die Fähigkeit des grauen und weißen Roheisens, bei aller Schwankung in dem Verhältniß ihrer Bestandtheile in bestimmter und constant verschiedener Form zu krystallisiren, als abhängig von dem Isomorphismus und Heteromorphismus dieser Bestandtheile selbst: Das octaëdrisch krystallisirende graue Roheisen ist demnach als

eine isomorphe Mischung von regulär krystallisirtem Eisen (die Structur des Stab- und des Meteoreisens berechtigen zu dieser Annahme), Mangan, Silicium, Phosphor und Kohlenstoff anzusehen; die Formverschiedenheit des weissen Roheisens (wenn dasselbe wirklich im rhombischen System krystallisirt) läßt sich durch Heteromorphismus derselben Bestandtheile erklären, wofür mehrere bei Metalllegirungen und anderen Metallverbindungen beobachtete Fälle, welche Rammelsberg eingehender bespricht, Analogieen liefern. (Vgl. S. 2 ff.) Bezüglich abweichender Ansichten über die Natur des grauen und weissen Roheisens ist der technische Theil dieses Berichtes nachzusehen.

Stahl.

Caron (1) erhielt bei der Behandlung von Stahl mit verdünnten Säuren oder Brom und Jod niemals ein Eisen-carburet von bestimmter Zusammensetzung, sondern ein nach der Natur des Stahls und nach Form und GröÙe der Stücke wechselndes Gemenge von Kohle und unangegriffenem Metall. Caron untersuchte Stahl wie er aus den Cämentirkästen kommt (A); solchen der gehämmert war (B); und denselben nach vorläufigem Härten (C). Gleiche Gewichtsmengen der drei Proben wurden mit derselben Menge concentrirter Salzsäure bis zur Sättigung derselben erhitzt, die Lösung nebst der suspendirten lockeren graphitähnlichen Substanz abgossen und das rückständige Metall (das Caron als mit dem ursprünglichen identisch betrachtete) nach sorgfältigem Abwaschen und Trocknen im Wasserstoffstrom zurückgewogen. Die graphitähnliche Substanz wurde, nachdem sie getrocknet und ihr Gewicht bestimmt war, an der Luft geglüht und wieder gewogen, der Rückstand in einem Platinschiffchen im Wasserstoffstrom geglüht und nach abermaliger Gewichtsbestimmung in einem Strom von gasförmigem Chlor-

(1) Compt. rend. LVI, 43; Instit. 1863, 12; Bull. soc. chim. V, 122; Rép. chim. appliquée V, 64; Chem. Centr. 1863, 548; Dingl. pol. J. CLXVIII, 36.

wasserstoff und Luft erhitzt, wonach reine Kieselsäure zurückblieb. Es ergaben je 100 Grm. von Stahl.

	A.	B.	C.
Kohlenstoff . . . . .	0,825	0,560	Spur
Eisen . . . . .	0,557	0,445	Spur
Kieselsäure . . . . .	0,242	0,238	0,240
Summe des ungel. Rückstands	1,624	1,243	0,240

Der gehärtete Stahl enthält demnach fast keinen freien Kohlenstoff mehr; der bloß gehämmerte steht bezüglich seines Gehaltes an diesem Elemente in der Mitte zwischen dem gehärteten und dem rohen. — Nach einer weiteren Angabe von Caron ersetzt das Walzen in seiner Wirkung das Hämmern nicht, insofern gewalzter Stahl mehr freien Kohlenstoff enthält; dem Härten und Hämmern entgegengesetzt wirkt Erhitzen, mit dessen Dauer und Intensität der freie Kohlenstoff wieder zunimmt; angelassener Stahl zeigt erst nach dem Hämmern und Härten das charakteristische Verhalten gegen Säuren. Caron hat dieselbe Beobachtung mit weißem Roheisen gemacht (ein Theil des Kohlenstoffs blieb jedoch auch nach 14tägigem Erhitzen noch gebunden); Er folgert, daß die Verwandtschaft des Kohlenstoffs zum Eisen, da sie durch mäßige, nicht bis zum Schmelzen des Eisens gesteigerte Wärme wieder aufgehoben wird, nur eine schwache ist; durch Intervention anderer Substanzen lasse sie sich jedoch erheblich steigern.

In einer zweiten Mittheilung legt Caron (1) Seine Ansicht über den Vorgang beim Härten des Stahls dar. Als eigentliche Ursache der mit dieser Operation verbundenen Aenderung im chemischen Verhalten betrachtet Caron die plötzliche, schlagähnlich wirkende Contraction des glühenden Metalls; Er sieht den Grund der vollständigeren Wirkung des Härten gegenüber dem Hämmern darin, daß bei jenem die Contraction in allen Richtungen

(1) Compt. rend. LVI, 211; Instit. 1868, 35; Rép. chim. appliquée V, 98, 130; Dingl. pol. J. CLXVIII, 39; Chem. Centr. 1868, 548.

Stahl.

stattfindet und mit der Abkühlung sogleich ein stabiler Zustand eintritt, während beim Hämmern die Contraction nur in einer Richtung erfolgt und ein Theil ihrer Wirkung beim langsamen Erkalten wieder aufgehoben wird. Als Beweis dafür, daß mechanische Stöße die Verbindung des Kohlenstoffs mit Eisen einleiten oder erleichtern können, führt Caron Folgendes an. Wenn ein hellroth glühender Stab von Schmiedeeisen, in feines Kohlenpulver eingebettet, gehämmert wird bis er nur noch dunkelrothglühend ist, so zeigt er sich nach dem Eintauchen in kaltes Wasser oberflächlich theilweise in Stahl verwandelt und gehärtet; läßt man den Stab dagegen, ohne zu hämmern, sich in Kohlenpulver bis zu derselben Temperatur abkühlen, so ist er nach dem Eintauchen in kaltes Wasser unverändert. — Caron hat noch das spec. Gewicht und das Volum verschiedener Stahlsorten vor und nach dem Härten bestimmt und bestätigt, daß gehärteter Stahl immer eine etwas geringere Dichte hat als ungehärteter (ein Stückchen von guten Stahl besaß z. B. vor dem Erhitzen ein Volum von 20 CC., rothglühend ein solches von 21,557 CC. und nach dem Härten nur noch von 20,351 CC.), und daß die Ausdehnung vorwiegend in *einer* Richtung erfolgt, welche von der Art der mechanischen Bearbeitung (Hämmern oder Walzen) abhängig ist. — Bezüglich des Einflusses, welchen die Natur der zum Härten benutzten Flüssigkeit auf den Erfolg derselben hat, ergab sich Ihm, daß im Allgemeinen die Intensität der Härtung dem Quadrate der Abkühlungszeit des Metalls umgekehrt proportional ist.

Ch. Sainte-Claire Deville (1) betrachtet die Veränderungen des Stahls beim Härten als auf einer Ueberschmelzung des Kohlenstoffs, d. h. auf der Eigen-

(1) Compt. rend. LVI, 325, Instit. 1863, 69; Dingl. pol. J. CLXVIII, 124; Chem. Centr. 1863, 551.

schaft desselben bei der plötzlichen Abkühlung nach dem Schmelzen den glasigen oder amorphen Zustand annehmen, beruhend. Wenn die Verbindung des Kohlenstoffs mit Eisen bei Schmelzhitze stattgefunden hat und die geschmolzene Masse sich langsam abkühlt, so krystallisiren Kohlenstoff und Eisen gesondert, es entsteht weiches Eisen und eine graphitähnliche Substanz, oder bei hohem Kohlenstoffgehalt graues Roheisen. Erfolgt die Abkühlung plötzlich, so bleibt der Kohlenstoff überschmolzen und theilt die von diesem Zustand abhängigen Eigenschaften auch der Verbindung mit: es entsteht spröder Stahl oder weisses Gufseisen. Eine Stütze für diese Ansicht sieht Deville in der Thatsache, daß der langsam gekühlte Stahl dichter ist als der gehärtete und in dem letzteren demnach eine gewisse Menge latenter oder Constitutionswärme gebunden sein muß. Deville vermuthet übrigens, daß auch andere stahlbildende Agentien in derselben Weise wie Kohlenstoff das Eisen nach Umständen in Stahl oder weisses Roheisen verwandeln.

Stahl.

Ueber die Permeabilität des Schmiedeeisens für Wasserstoff in hoher Temperatur vgl. S. 26.

Die Atomgewichte des Kobalts und Nickels sind von J. W. Russell nach einer einfachen Methode auf's Neue bestimmt worden. — Bezüglich des Kobalts (1) stützte Russell sich auf die von Ihm gemachte Beobachtung, daß Kobaltoxyduloxyd bei heftigem Glühen in einer Atmosphäre von Kohlensäure in reines Oxydul übergeht, welches, bei Luftabschluß erkaltet, eine ganz constante Zusammensetzung zeigt; es genügt demnach, den Metallgehalt des Oxyduls zu ermitteln, um daraus das Atomgewicht abzuleiten. — Zur Darstellung des erforderlichen Oxyduloxyses löste Russell das käufliche Oxyd in Salz-

Kobalt.

(1) Chem. Soc. J. [2] I, 51; Chem. News VII, 43; Ann. Ch. Pharm. CXXVI, 322; Chem. Centr. 1863, 841; im Auss. J. pr. Chem. XC, 206; Bull. soc. chim. V, 606; Zeitschr. anal. Chem. II, 470.



**Kobalt.** Säure, verdampfte zur Trockne, erhitze den Rückstand längere Zeit, löste wieder in salzsäurehaltigem Wasser und wiederholte diese Behandlung, um die Kieselsäure völlig abzuschneiden. Die Lösung wurde mit schwefliger Säure reducirt, gekocht, mit Schwefelwasserstoff gesättigt längere Zeit sich selbst überlassen, und aus dem Filtrate das Eisen (nach vorläufiger Oxydation) durch Ammoniak, die übrigen Metalle sodann durch Schwefelammonium gefällt. Aus dem Schwefelmetall wurde, nachdem der Mangan-gehalt desselben durch Digestion mit verdünnter Salzsäure beseitigt war, salzs. Roseokobalt dargestellt, dieses mehrere Tage mit concentrirter Salzsäure gekocht, aus salzs. Wasser umkrystallisirt, dann durch Erhitzen im Wasserstoffstrom reducirt, das so erhaltene Metall zuletzt in Salpetersäure gelöst, verdampft und der Rückstand durch Erhitzen in Oxyduloxyd verwandelt. Dieses Oxyduloxyd wurde nun im Platintiegel (unter Beachtung besonderer, in der Abhandlung beschriebener Cautelen zur Abhaltung der Luft) im Kohlensäurestrom wiederholt heftig geglüht, gewogen und im Wasserstoffstrom reducirt. Drei verschiedene Proben, sämmtlich (theilweise wiederholt) nach dem angegebenen Verfahren gereinigt, ergaben den Metallgehalt des Oxyduls im Mittel aller Versuche = 78,5926 pC. (Minimum 78,588; Maximum 78,597), woraus das Atomgewicht des Kobalts = 29,370 folgt (1).

**Kobaltver-  
bindungen.**

Das durch Fällung von salpeters. Kobalt mit kohlen-s. Natron, längeres Einleiten mit Chlor, Kochen mit Natron-lauge und Auswaschen mit heißem Wasser dargestellte, an der Luft getrocknete Kobaltoxydhydrat ist nach C. D. Braun (2) =  $\text{Co}_2\text{O}_3, 5\text{HO}$ ; bei  $100^\circ$  verliert es 3 Aeq. Wasser und verwandelt sich in das von Hefs beschriebene Hydrat  $\text{Co}_2\text{O}_3, 2\text{HO}$ . Das 14 Tage über Schwefel-

(1) Vgl. Jahresber. f. 1857, 226; f. 1858, 202; f. 1859, 2. —

(2) Ann. Ch. Pharm. CXXV, 197.

säure getrocknete Hydrat hat die von Winkelblech ermittelte Zusammensetzung  $\text{Co}_2\text{O}_3, 3\text{HO}$ ; bei einmonatlichem Stehen über Schwefelsäure entspricht der Wassergehalt der Formel  $2\text{Co}_2\text{O}_3, 5\text{HO}$ .

Kobaltverbindungen.

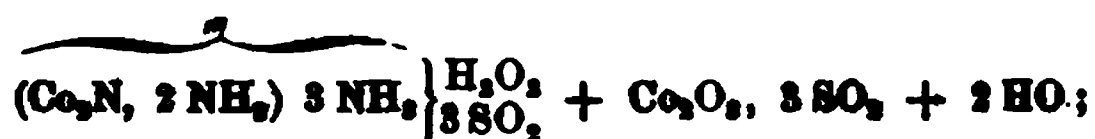
A. Geuther (1) hat Mittheilung gemacht über das Verhalten des Kobaltoxydhydrates zu den neutralen schwefligen Salzen der Alkalien. — Eine möglichst neutrale Lösung von schweflign. Ammoniak löst frisch gefälltes Kobaltoxydhydrat in der Wärme leicht unter Entwicklung von Ammoniak zu einer dunkelgefärbten, stark alkalisch reagirenden Flüssigkeit auf. Wurde die Lösung stark gesättigt, so fällt aus derselben nach einiger Zeit ein röthlichgelbes Pulver nieder, das sich beim Waschen mit Wasser wieder auflöst; aus dieser Lösung scheiden sich dann allmählig gelbbraune Krystalle und später ein helles gelbes Pulver ab, welche durch Schlämmen von einander getrennt werden können. Beide sind in ihrem Verhalten nicht wesentlich verschieden und der Formel  $2\text{Co}_2\text{O}_3, 5\text{NH}_3, 6\text{SO}_2 + 9\text{HO}$  entsprechend zusammengesetzt; Geuther hält sie für identisch mit dem von Künzel beschriebenen (2) schweflign. Pentamindikobaltsesquioxid. — Die Mutterlauge, aus welcher sich das röthlichgelbe Pulver abgeschieden hatte, lieferte bei längerem Stehen einmal dunkel olivenbraune blätterige Krystalle, welche sich bei dem Trocknen über Schwefelsäure zersetzten und dann bei der Behandlung mit Wasser unter Bildung einer braunen Lösung ein gelbes Salz zurückließen. Letzteres wurde durch Natronlauge erst in der Siedehitze in schwarzes Oxyd verwandelt und schien eine verschiedene Zusammensetzung zu haben, je nachdem es durch kaltes oder heißes Wasser abgeschieden war. Bei wiederholten Darstellungen gab

(1) Ann. Ch. Pharm. CXXVIII, 157; Götting. gelehrte Anzeigen 1863, 196; Arch. Pharm. [2] CXVI, 18; J. pr. Chem. XCII, 82; im Ausz. Chem. Centr. 1864, 255; Bull. soc. chim. VI, 350. — (2) Jahresber. f. 1857, 248.

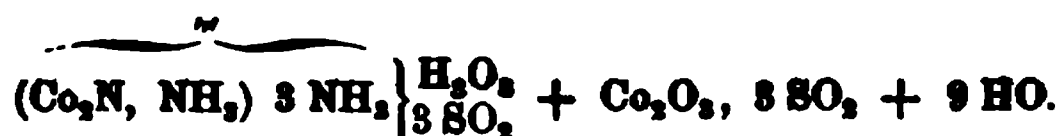
Kobaltver-  
bindungen.

die genannte Mutterlauge andere, dunklere Krystalle, die sich übrigens gleichfalls beim Trocknen über Schwefelsäure zersetzten und dann gegen Wasser ein ähnliches Verhalten zeigten wie die vorhergehenden; das hierbei als Zersetzungsproduct abgeschiedene hellgelbe krystallinische Pulver wird durch Natronlauge ebenfalls nur in der Siedehitze in Oxyd verwandelt und stimmt in Zusammensetzung und Eigenschaften mit Künzel's Triaminkobaltsesquioxyd überein. — Geuther hat diese Versuche, welche Birnbaum unter Seiner Leitung ausführte, in der Absicht unternommen, Seine Ansicht über die Constitution der von Künzel durch Einwirkung von schwefliger Säure und Ammoniak auf Purpureokobaltchlorid erhaltenen Salze einer experimentellen Prüfung zu unterwerfen. Er betrachtet die Kobaltaminsalze als Verbindungen dreisäuriger Wasserstoffbasen (1) und nimmt in den Roseo-, Purpureo- und Xanthokobaltsalzen eine und dieselbe Base  $(\text{Co}_2\text{N}, \text{NH}_3) 3\text{NH}_3$ , in den Luteokobaltsalzen die um 1 Atom Ammoniak reichere  $(\text{Co}_2\text{N}, 2\text{NH}_3) 3\text{NH}_3$  an; die Purpureosalze sind hiernach zweisäurige Salze, die Roseosalze dreisäurige oder neutrale, die Xanthosalze gleichfalls dreisäurige, in welchen jedoch eine Basicität durch salpetrige Säure gesättigt ist. Die von Künzel beschriebenen Verbindungen lassen sich nur dann auf die genannten beiden Basen zurückführen, wenn man sie als schweflgs. (beziehungsweise unterschwefels. Doppelsalze von Roseo- oder Luteobasis mit Kobaltoxyd betrachtet. Die Formel für das schweflgs. Triaminkobaltsesquioxyd ist dann

(1) Geuther stellt das Ammoniak und die basischen Kohlenwasserstoffe den wasserfreien basischen Oxyden in derselben Weise gegenüber, wie die Wasserstoffsäuren den wasserfreien Sauerstoffsäuren; die gegenseitigen Beziehungen dieser verschiedenen Gruppen drückt Er durch die allgemeine Regel aus: Basen und Säuren gleicher Art vereinigen sich direct zu Salzen; Basen und Säuren verschiedener Art dagegen nur unter Aufnahme oder unter Austritt von Wasser.



jene für das schweflign. Pentamindikobaltsesquioxyd



Dafs diese Betrachtungsweise gerechtfertigt ist und dafs Kobaltoxyd in Doppelsalzen neben schwefliger Säure existiren kann, schliesst G e u t h e r sowohl aus der directen Darstellbarkeit dieser Verbindungen, wie aus der von Ihm beobachteten Existenz von schweflign. Kobaltoxyddoppelsalzen der fixen Alkalien. Wird Kobaltoxydhydrat in völlig neutrale Lösungen von schweflign. Kali oder Natron eingetragen, so verwandelt es sich beim Erwärmen rasch in ein röthlichgelbes Pulver, indem die Flüssigkeit durch freies Alkali eine stark alkalische Reaction annimmt. Die Verwandtschaft des Kobaltoxyds ist demnach mächtig genug, um selbst Alkalien aus ihren Salzen theilweise abzuschcheiden. Die neuen Verbindungen sind in Wasser unlöslich und werden gleichfalls nur in der Siedehitze durch Natronlauge zersetzt; G e u t h e r wird später über dieselben berichten. — Derselbe führt noch an, dafs Kobaltoxydhydrat sich in einer neutralen Lösung von salpetrign. Kali nicht verändert, auf Zusatz eines Tropfens einer Säure beginnt die Bildung des gelben Doppelsalzes sogleich.

Russell (1) hat auch das Atomgewicht des Nickels aus dem Metallgehalte des reinen Oxyduls bestimmt. — Oxals. Nickeloxydul, nach dem von Schneider (2) beschriebenen Verfahren gewonnen, liefs Er aus der ammoniakalischen Lösung durch Verdunsten derselben sich abscheiden, zersetzte es durch Erhitzen und führte den Rückstand durch Lösen in Salpetersäure, Eindampfen und

Nickel.

(1) Chem. Soc. J. [2] I, 58; Ann. Ch. Pharm. CXXVI, 331; Chem. Centr. 1868, 848; im Auss. J. pr. Chem. XC, 207; Bull. soc. chim. V, 607; Zeitschr. anal. Chem. II, 472. — (2) Jahresber. f. 1857, 225.

anhaltendes heftiges Glühen über dem Gebläse in reines Nickeloxydul über. So dargestellt bildet dasselbe ein dichtes rein grünes Pulver, das weder bei gewöhnlicher Temperatur noch bei Glühhitze Sauerstoff aus der Luft aufnimmt und sich in Salzsäure ohne alle Chlorentwicklung löst. (War es nicht anhaltend einer sehr hohen Temperatur ausgesetzt, so bleibt es grau gefärbt und enthält kleine Mengen von Hyperoxyd.) — Bei der Reduction im Wasserstoffstrom gab dieses Nickeloxydul (Präparate von drei verschiedenen Darstellungen wurden angewandt) im Mittel aller Bestimmungen 78,592 pC. Metall (Minimum 78,584; Maximum 78,596), woraus das Atomgewicht des Nickels = 29,369 folgt (1).

**Kupfer.** A. Commaille (2) betrachtet das Kupfer, sofern Er dasselbe (wie vor Ihm schon verschiedene andere Chemiker) in der Asche der verschiedenartigsten Pflanzen nachwies, als einen integrierenden Bestandtheil des pflanzlichen Organismus.

E. Millon und Commaille (3) haben das Atomgewicht des Kupfers durch Reduction des Oxydes mittelst Wasserstoff bestimmt und im Mittel dreier Versuche, welche als Minimum 31,54, als Maximum 31,58 ergaben,  $\text{Cu} = 31,564$  gefunden.

Feinzertheiltes metallisches Kupfer erhält Stolba (4), indem Er eine ammoniakalische Lösung von Kupferoxyd mit einer genügenden Menge von Traubenzucker, dann mit so viel Kalilauge versetzt, daß eine starke bleibende Fällung erfolgt und die Mischung zum Sieden erhitzt, das 10 bis 15 Minuten unterhalten wird; das Metall scheidet sich als feines Pulver ab und ist mit heißem Wasser auszuwaschen. Es oxydirt sich nach vollständigem Trocknen

(1) Vgl. Jahresber. f. 1852, 298; f. 1856, 318; f. 1857, 225; f. 1859, 2, 212. — (2) J. pharm. [8] XLIII, 184. — (3) Compt. rend. LVII, 147; Zeitschr. anal. Chem. II, 475; J. pr. Chem. XCII, 60. — (4) J. pr. Chem. XC, 463; J. pharm. [8] XLV, 463.

gar unerheblich an der Luft, nimmt beim Reiben Kupferglanz an und wird durch kochende Salzsäure nicht angegriffen. — Wird dieses feinzertheilte Kupfer bei Gegenwart von Stängenschwefel mit verdünnter (etwa 28 pC. Hydrat enthaltender) Schwefelsäure gekocht, so überzieht sich der Schwefel mit einer fest anliegenden indigblauen Schicht von (Halb- oder Einfach-) Schwefelkupfer, dessen Bildung auch erfolgt, wenn statt der Schwefelsäure Wasser mit Salzlösungen, nicht aber, wenn statt des feinzertheilten Metalls dichtes Kupfer angewandt wird. Bezüglich weiterer hierauf bezüglicher Angaben verweisen wir auf die Notiz.

Eine neue Sauerstoffverbindung des Kupfers ist von H. Rose (1) beschrieben worden. Kupferverbindungen. Mischt man eine Lösung von schwefels. Kupferoxyd mit einer sehr verdünnten Lösung von Zinnoxidul in Kalilauge, so scheidet sich zuerst blaues Kupferoxydhydrat aus, das nach kurzer Zeit in gelbes Oxydulhydrat und später in eine olivengrüne Substanz übergeht, welche die neue Verbindung darstellt. Letztere wird bei Ueberschuß der alkalischen Zinnlösung schnell zu metallischem Kupfer reducirt; bei Luftzutritt oxydirt sie sich überaus leicht, sie ist deshalb nur schwierig rein zu erhalten. Rose fand folgendes Verfahren zweckmäßig. Man bereitet eine Lösung, die in 1 Liter 50 Grm. Kalihydrat und so viel Zinnoxidul(-chlortür) enthält, daß 30 Grm. Jod erforderlich sind, um dasselbe in Zinnoxid zu verwandeln (die Auflösung des Zinnchlortürs in der kalischen Flüssigkeit ist unter sorgfältiger Abkühlung vorzunehmen), setzt zu je 1 Liter dieser Lösung 300 CC. einer Lösung von Kupfervitriol, welche in 100 CC. 3,33 Grm. metallisches Kupfer enthält und überläßt die Mischung in einer davon fast ganz erfüllten Flasche unter häufigem Umschütteln und in kaltes Wasser getaucht sich

(1) In der S. 176 citirten Abhandl.; ferner Chem. News VIII, 256.

Kupferver-  
bindungen.

selbst. Nach etwa 24 Stunden ist die Reduction beendet. Der Niederschlag wird dann in der Flasche selbst, zuerst mit einer sehr verdünnten Kalilauge, bis das Waschwasser nur noch Spuren von Zinnoxid enthält, dann mit reinem Wasser und zuletzt, wenn sich der Niederschlag nur schwierig absetzt, mit ammoniakhaltigem Wasser ausgewaschen (die bei dem Auswaschen zu beachtenden Cautelen sind in der Abhandlung ausführlich beschrieben; alle Flüssigkeiten müssen vollkommen luftfrei sein, die zu decantirenden Waschwasser werden durch reinen Wasserstoff aus der Flasche verdrängt). Durch das ammoniakhaltige Wasser, in welchem die neue Verbindung unlöslich ist, werden derselben kleine Mengen von Kupferoxyd und Kupferoxydul entzogen. Das so erhaltene Oxyd, dessen Darstellung übrigens bei aller Vorsicht nicht immer gelingt, bildet einen olivengrünen lockeren Niederschlag; längere Zeit bei vollkommenem Luftabschluss unter Wasser aufbewahrt, wird es dichter und zur Oxydation weniger geneigt. Bei Luftzutritt färbt es sich oberflächlich sogleich gelb und geht allmählig in Kupferoxydhydrat über; im trockenen Zustand wurde es nicht erhalten. Verdünnte Säuren zersetzen es augenblicklich unter Abscheidung von Kupfer. Bei Anwendung von Schwefelsäure geht Oxydsalz in Lösung; Salzsäure bildet zuerst einen dunkel gefärbten Körper (vielleicht die entsprechende Chlorverbindung), beim Schütteln scheidet sich metallisches Kupfer ab und Kupferchlorür geht in Lösung. Schwefelwasserstoffwasser verwandelt das Oxyd in einen schwarzen Körper, der die correspondirende Schwefelverbindung zu sein scheint und bei längerem Contact mit der Flüssigkeit unter Wasserstoffentwicklung in eine höhere Schwefelungsstufe übergeht. Mit Blausäure übergossen bildet das Oxyd ein schwarzes Cyanür, das sich mit einer Lösung von salpeters. Silber zu Cyansilber, metallischem Kupfer und salpeters. Kupferoxyd umsetzt. Die Analyse der Verbindung (durch Zersetzen mit verdünnter Schwefelsäure und gesonderte

Bestimmung des ausgeschiedenen und des gelösten Kupfers) Kupferverbindungen.  
 ergab neben einem unwesentlichen, in zwei Versuchen 3,4 und 5,0 pC. betragenden Gehalt an Zinnoxid das Verhältniß des in der Lösung als Oxyd enthaltenen zum abgeschiedenen Kupfer wie 1 : 3, welcher Zusammensetzung die Formel  $\text{Cu}_3\text{O}$  entspricht. Rose hat diesen Körper Kupferquadrantoxyd genannt (vgl. S. 177).

R. Böttger (1) empfiehlt zur Darstellung von schön rothem wasserfreiem Kupferoxydul 1 Th. Kupfervitriol,  $1\frac{1}{2}$  Th. Seignettesalz, 2 Th. Rohrzucker und 12 Th. Wasser zu erhitzen und nach Zusatz von  $1\frac{1}{2}$  Th. Aetznatron etwa eine Stunde lang im Sieden zu erhalten.

R. Wagner (2) empfiehlt eine Lösung von Kupferoxydul-Ammoniak (wie sie vortheilhaft durch Mischen gleicher Aeq. Kupfervitriol und unterschwefl. Natron, Fällen mit Aetznatron und Lösen des ausgewaschenen Niederschlags in Ammoniak erhalten werde) als Reductionsmittel, z. B. zur Herstellung von Silberspiegeln, zur Fällung des Silbers überhaupt und zur Ueberführung des Nitrobenzols in Anilin (vgl. auch S. 283).

Für die gleichzeitige Bildung von Kupferoxyd und salpetriger Säure bei der Einwirkung von Sauerstoff auf mit concentrirtem Ammoniak befeuchtete Kupferdrehsphäre geben Berthelot und L. Péan de Saint-Gilles (3) die Gleichungen  $\text{NH}_3 + \text{O}_6 = \text{NO}_2 + 3\text{HO}$  und  $\text{Cu}_{12} + \text{O}_{12} = 12\text{CuO}$ , als dem Resultat Ihrer Versuche entsprechend. Das Kupfer nimmt demnach genau doppelt so viel Sauerstoff auf wie das Ammoniak (4).

(1) In der Beglückwünschungsschrift des, Frankf. physik. Vereins zur Jubelfeier des 100jährigen Bestehens der Senkenberg'schen Stiftung, 1863, 9; J. pr. Chem. XC, 163; Dingl. pol. J. CLXXI, 78; Bull. soc. chim. VI, 188; J. pharm. [3] XLV, 184; Chem. News IX, 217. — (2) Chem. Centr. 1863, 289. — (3) Ann. ch. phys. [4] I, 381; Compt. rend. LVI, 1170; Instit. 1863, 204; Bull. soc. chim. V, 491; Ann. Ch. Pharm. CXXIX, 376; Zeitschr. Chem. Pharm. 1863, 544; Chem. Centr. 1863, 964. — (4) Vgl. auch Jahresber. f. 1856, 311.



Kupferver-  
bindungen.

Nach E. C. Stanford (1) wird ein zur organischen Analyse brauchbares Kupferoxyd am Besten durch Erhitzen äquivalenter Mengen von Kupfervitriol und kristallisirtem kohlens. Natron in einer Porcellanschale bis zur Trockne, Glühen der trockenen Mischung in einem Tiegel und sorgfältiges Auslaugen und Auswaschen des Glühproductes erhalten. — Zwölfstündiges Erhitzen von Kupferspähen in der Muffel gab ein Oxyd, in welchem Stanford noch 40 pC. metallisches Kupfer fand. Bezüglich zahlreicher anderer erfolgloser Versuche verweisen wir auf die citirte Mittheilung. — Erlenmeyer (2) hält die gebräuchliche Methode, Kupferhammerschlag oder Kupferspähe durch Salpetersäure zu oxydiren und zu glühen, für die zweckmäßigere. Zur Beseitigung eines Chlorgehaltes leitet Derselbe über das in einer Röhre zum Glühen erhitzte Oxyd so lange einen Strom von feuchter Luft, bis keine sauren Dämpfe mehr entweichen und verdrängt schließlich durch trockene Luft das in der Röhre enthaltene Gas. — C. Reischauer (3) hält die Anwendung von Kupferhammerschlag wegen dessen häufigen Kalkgehaltes für unzulässig; Er löst Kupferblech oder galvanisch niedergeschlagenes Kupfer in Salpetersäure, versetzt die eine Hälfte der Lösung mit Ammoniak bis zur Wiederlösung des Niederschlags, erhitzt nach Zusatz der anderen Hälfte zum Sieden und glüht das gefällte und gut ausgewaschene Oxyd.

Nach E. Millon und A. Commaille (4) verdanken gewisse Kupfersalze, welche im vollkommen reinen Zu-

(1) Chem. News VII, 81; Pharm. J. Trans. [2] IV, 890; Zeitschr. Chem. Pharm. 1863, 156; Zeitschr. anal. Chem. II, 197; Chem. Centr. 1863, 785. — (2) Zeitschr. Chem. Pharm. 1863, 157; Zeitschr. anal. Chem. II, 197. — (3) Vierteljahrsschr. pr. Pharm. XI, 88; Zeitschr. anal. Chem. II, 197. — (4) Compt. rend. LVI, 1249; J. pharm. [8] XLIV, 97; Bull. soc. chim. V, 490; Dingl. pol. J. CLXIX, 200; Chem. Centr. 1863, 990; J. pr. Chem. XCII, 60.

stande blau sind, die grüne Färbung der Anwesenheit einer geringen Menge von Eisenoxyd. Auch Arsenik ist ein häufiger Begleiter des Kupfers. Um das letztere rein zu erhalten behandelt man es in der Siedehitze mit Schwefelsäure, die mit dem gleichen Vol. Wasser verdünnt ist, vermischt den Rückstand mit heissem Wasser und verdampft die saure, von dem schwarzen, alles Arsen enthaltenden Pulver getrennte Lösung zur Trockne. Aus der etwas angesäuerten Lösung des umkrystallisirten Salzes fällt man nun das Kupfer unter Anwendung von Platinpolen durch den electrischen Strom in homogenen biegsamen Platten aus. Eisen und Zink bleiben in Lösung und das niedergeschlagene Kupfer ist völlig rein, wenn die überstehende Lösung stets einen grossen Ueberschuss an Kupfersalz enthält. Bringt man die dünnen Platten des reinen Kupfers bei Luftabschluss mit einer nicht zu concentrirten ammoniakalischen Lösung des Kupfersalzes in Berührung, so löst sich ersteres rasch zu einer klaren farblosen Flüssigkeit; ist aber nur eine Spur von Eisen vorhanden, so bildet sich gleichzeitig ein gelbes, an der Luft leicht veränderliches Pulver, welches hauptsächlich aus Kupferoxydul besteht, aber auch alles Eisen (und Zink) enthält. Es lässt sich auf diese Weise die geringste Spur von Eisen im Kupfer erkennen.

Ein Aeq. Kupferchlortür erfordert nach Cl. Winckler (1) genau 1 Aeq. unterschweflgs. Natron zur Lösung, und die neutrale gelbe Flüssigkeit eignet sich besonders zu den Reactionen des Kupferoxyduls. Sie verändert sich auch in der Siedehitze nicht, wird mit Ammoniak farblos und dann an der Luft blau; ätzende und kohlenf. Alkalien fällen gelbes Kupferoxydulhydrat, Ferridcyankalium braunrothes Ferrocyankupfer, Jodkalium weisses Kupferjodür, zweifach-chroms. Kali grüngelbes chroms.

(1) J. pr. Chem. LXXXVIII, 428; Chem. Centr. 1868, 752.

Kupferverbindungen.

Kupferoxyd; die ungefärbte Mischung mit Gallustinctur trocknet auf Papier rothbraun ein. Aus Platinchlorid wird Platinchlorür, aus Goldchlorid Schwefelgold, aus salpeters. Silber zuerst Chlorsilber, dann Schwefelsilber, aus Quecksilberchlorid anfangs rothes dann schwarz werdendes Schwefelquecksilber gefällt. Durch Säuren wird die Lösung des Kupferchlorürs in unterschweflgs. Natron (vorausgesetzt daß letzteres nicht im Ueberschuß vorhanden ist) in der Kälte nicht verändert; beim Erwärmen scheidet sich Kupfersulfür aus, nach der Gleichung:  $\text{Cu}_2\text{Cl} + \text{NaO}, \text{S}_2\text{O}_2 + \text{HO} = \text{Cu}_2\text{S} + \text{NaO}, \text{SO}_2 + \text{HCl}$ .

H. Peltzer (1) hat ein nach der Formel  $\text{Cu}_2\text{O}, \text{S}_2\text{O}_2 + \text{CuO}, \text{S}_2\text{O}_2 + 2(\text{NaO}, \text{S}_2\text{O}_2) + 2\text{NH}_3$  zusammengesetztes Doppelsalz der unterschwefligen Säure beschrieben. Es scheidet sich aus einer Lösung von Kupfervitriol und unterschweflgs. Natron in Ammoniak in dunkelblauen Nadeln oder Säulen oder beim Vermischen von 1 Vol. mit Ammoniak und 1 Vol. mit unterschweflgs. Natron übersättigter Kupfervitriollösung als violettes Pulver ab. Es zersetzt sich mit heißem Wasser ohne sich zu lösen, wird von Ammoniak wie von unterschweflgs. Natron aufgenommen und giebt mit Kalilauge erhitzt eine Fällung von Kupferoxyd und Kupferoxydul. Essigsäure löst das Salz mit gelbgrüner, bald in Grün übergehender Farbe; Weingeist scheidet aus dieser Lösung zuerst ein weißes, dann ein kanariengelbes ziemlich beständiges Salz aus, welches kein Ammoniak enthält. Unterschweiflgs. Natron erzeugt in der essigs. Lösung nach einiger Zeit einen schweren weißen Niederschlag eines tetrathionsäurehaltigen Kupferoxydulsalzes; eine concentrirte Lösung von salpeters. Silber giebt zuerst eine bald wieder verschwindende graue Fällung, hierauf einen grünen, in Ammoniak mit blauer

(1) Ann. Ch. Pharm. CXXVI, 351; CXXVIII, 187; im Auss. J. pr. Chem. XC, 126; Chem. Centr. 1864, 29; Bull. soc. chim. V, 608; J. pharm. [3] XLV, 101; Chem. News IX, 265.

Farbe löslichen, leicht unter Bildung von Schwefelsilber zersetzbaren Niederschlag, in welchem Kupferoxyd, Silber und unterschweflige Säure nachgewiesen wurden. Kupferverbindungen.

Nach E. Millon und Commaille (1) kann schwefl. Kupferoxyd durch Eintragen von Kupferoxydhydrat in mit schwefliger Säure gesättigten absoluten Alkohol als grüner, in Wasser unlöslicher und durch Waschen damit nicht zersetzbarer Niederschlag von der Formel  $4\text{CuO}, \text{SO}_2 + 7\text{HO}$  erhalten werden. — Dieselben fanden in dem durch die Einwirkung von schwefliger Säure auf eine Lösung von essigs. Kupferoxyd in der Kälte entstehenden schwefl. Kupferoxyduloxyd, für welches Péan de Saint Gilles (2) die Formel  $\text{CuO}, \text{SO}_2 + \text{Cu}_2\text{O}, \text{SO}_2 + 5\text{HO}$  aufgestellt hatte, den Gehalt an Kupferoxydul von 7,6 bis 19,7 pC. schwankend (die Formel verlangt 28,8 pC.), obschon der Gesamtgehalt an Kupfer mit dem berechneten übereinstimmte. — Das in der Siedehitze gefällte rothe körnig krystallinische Salz enthält nach Ihnen immer eine gewisse Menge (bis zu 6 pC.) schwefels. Kupferoxyd, das durch bloßes Waschen nicht entfernt werden kann. Millon und Commaille haben dieses Salz nach einem anderen (nicht beschriebenen) Verfahren rein dargestellt und dessen Formel  $\text{Cu}_2\text{O}, \text{SO}_2 + \text{CuO}, \text{SO}_2 + 2\text{HO}$  bestätigt.

Chroms. Baryt,  $\text{BaO}, \text{CrO}_3$ , verwandelt sich nach A. Viefhaus (3) durch dreitägige Digestion mit Kupfervitriol bei 30 bis 35° in (mit schwefels. Baryt gemengtes) chroms. Kupferoxyd von der Formel  $3\text{CuO}, \text{CrO}_3$ , aus dessen Lösung in Ammoniak durch Neutralisiren mit Salpetersäure dasselbe Salz als brauner Niederschlag gefällt wird. Die bei der Behandlung des chroms. Baryts

(1) Compt. rend. LVII, 820; Bull. soc. chim. VI, 356; J. pharm. [3] XLV, 38; Chem. Centr. 1864, 181, auch 525; Chem. News IX, 49. — (2) Jahresber. f. 1853, 372. — (3) J. pr. Chem. LXXXVIII, 431; Chem. Centr. 1863, 784.

Kupferverbindungen.

mit Kupfervitriol entstehende grünlichgelbe Lösung enthält (neben etwas Kupfervitriol) nicht krystallisirbares andert-halb-chroms. Kupferoxyd,  $2\text{CuO}$ ,  $3\text{CrO}_3$ ; sie giebt mit Ammoniak einen dunkelbraunrothen Niederschlag des Salzes  $3\text{CuO}$ ,  $\text{CrO}_3$ .

Nach H. Peltzer (1) entsteht beim Eintröpfeln einer verdünnten ammoniakalischen Lösung von Kupfervitriol in eine concentrirte (unterschweflige Säure haltende) Lösung von Mehrfach-Schwefelammonium zuerst ein brauner, dann ein gelber, später ein grünlich schillernder broncefarbiger und zuletzt wieder ein brauner Niederschlag. Alle diese Niederschläge, welche Peltzer als eben so viele verschiedene Polysulfurete des Kupfers betrachtet, lösen sich in überschüssigem Schwefelammonium zu einem Sulfosalz auf, das in höherer Temperatur wieder zerfällt. Genauer hat Peltzer dasjenige dieser Sulfosalze untersucht, welches erhalten wird, wenn man die ammoniakalische Lösung des von Ihm (vgl. S. 276) beschriebenen unterschweifigs. Doppelsalzes (oder des daraus erhaltenen gelben Salzes) oder auch eine verdünnte ammoniakalische Lösung von Kupfervitriol in Mehrfach-Schwefelammonium bis zur Bildung eines bleibenden Niederschlags eintröpfelt und die Lösung in einen Kolben filtrirt, der vollständig anzufüllen und dicht zu verschließen ist. Nach 1 bis 2 Tagen hat sich das Salz in kleinen granatrothen, concentrisch gruppirten Nadeln abgeschieden; amorph fällt dasselbe als zinnoberrothes Pulver beim Schütteln der Lösung aus. Die völlige Reindarstellung dieses Salzes gelingt wegen der gleichzeitigen Abscheidung von Schwefel nicht leicht; bei der Behandlung mit Schwefelkohlenstoff wird es zersetzt. Befreit man dasselbe zwischen Papier von der Mutterlauge, so bräunt es sich unter Verlust von Schwefelammonium;

(1) Ann. Ch. Pharm. CXXVIII, 180; Chem. Centr. 1864, 188; im Auss. Bull. soc. chim. VI, 855; J. pharm. [3] XLV, 455.

durch Ueberleiten von trockenem Schwefelammonium (aus Chlorammonium und Schwefelnatrium entwickelt) in einer abgekühlten Glasröhre kann es jedoch regenerirt werden. — In Wasser, Ammoniak und in kohlens. Alkalien ist es mit gelber Farbe löslich, in den letzteren jedoch wenig; durch verdünnte Säuren wird es unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff und Fällung von roth- bis schwarzbraunem Schwefelkupfer zersetzt, ohne daß eine Abscheidung von Schwefel stattfindet. Mit Kalilauge erwärmt scheint es unter Entwicklung von Ammoniak zuerst in die entsprechende Kaliumverbindung überzugehen, später wird schwarzes Schwefelkupfer gefällt. In einer Glasröhre erhitzt giebt es Schwefelammonium und Schwefel ab. — Die Analyse ergab wegen des beigemengten Schwefels schwankende Resultate; Peltzer hält jedoch für wahrscheinlich, daß dem reinen Salz die Formel  $2\text{CuS}_3, \text{NH}_4\text{S}$  zukomme. — Peltzer hebt übrigens noch hervor, daß die Fällung des Kupfers durch Mehrfach-Schwefelkalium wie durch Mehrfach-Schwefelammonium nur in höherer Temperatur eine vollständige sein kann (1).

M. Siewert (2) widerlegt die Angabe von Schaffner (3) über den Wassergehalt des gefällten Quecksilberoxyds. Das auf verschiedene Weise, kalt oder heiß, mit Kali gefällte Oxyd zeigte sich über Schwefelsäure getrocknet stets wasserfrei und enthielt nach sorgfältigem Waschen nur Spuren (etwa 1 pC.) von Quecksilberchlorid, Chlorkalium und Kali. Die verschiedene Farbe des gefällten und des durch Glühen bereiteten Oxyds ist dem-

Kupferver-  
bindungen.Queck-  
silber.  
Quecksilber-  
oxyd.

(1) Bezüglich der Polysulfurete anderer Metalle fand Peltzer, daß die Niederschläge, welche aus Lösungen von Nickel-, Kobalt-, Zink-, Mangan-, Cadmium-, Silber- und Quecksilberoxydsalzen nach Zusatz von Ammoniak und unterschwefligs. Natron durch Mehrfach-Schwefelammonium gefällt werden, in einem Ueberschuß des Fällungsmittels ebenfalls löslich sind. — (2) Ann. Ch. Pharm. CXXV, 226; J. pr. Chem. LXXXVIII, 320; Chem. Centr. 1863, 512. — (3) Ann. Ch. Pharm. LI, 182; L. Gmelin's Handbuch, 5. Aufl., III, 476.

Quecksilber-  
oxyd.

nach lediglich, wie es auch Pelouze angiebt; von der verschiedenen Vertheilung abhängig.

Einer von Al. Lösch (1) publicirten Arbeit über die Einwirkung des Ammoniaks auf Quecksilberoxydsalze entnehmen wir nur, daß Er, wie Kane, den *Mercurius solubilis Hahnemanni* im reinen Zustande, wie er als erste Fällung von salpeters. Quecksilberoxydul mit Ammoniak bei sehr großer Verdünnung erhalten wird, als der Formel  $\text{Hg}_2\text{H}_2\text{N} + \text{NHg}_2\text{O}_6$  entsprechend betrachtet. Mit einer verdünnten Lösung von Chlorkalium behandelt verwandelt sich derselbe in die Kane'sche Verbindung  $\text{Hg}_2\text{H}_2\text{N} + \text{Hg}_2\text{Cl}$ .

Amalgame.

J. P. Joule (2) hat über einige Amalgame berichtet, welche Er theils durch electrolytische Abscheidung der Metalle aus ihren Salzlösungen unter Anwendung von Quecksilber als negativem Polende, theils durch directe Zerlegung der Salze mittelst Quecksilber erhielt. — Eisenamalgam entsteht nach Demselben leicht bei der Electrolyse von schwefels. Eisenoxydul (der Strom wurde mittelst eines Daniell'schen Elementes erzeugt, mit dessen Zinkplatte ein Draht verbunden war, der den Quecksilbertropfen berührte; ein von der Kupferplatte ausgehender Eisendraht tauchte in die Lösung des Eisensalzes); je nach dem von der Dauer und Intensität des Stroms abhängigen Eisengehalt ist es flüssig oder fest, krystallinisch und metallglänzend (3). Folgende Zusammenstellung giebt das spec. Gew. (wo dieses bestimmt wurde) und die Zusammensetzung der von Joule untersuchten Proben:

	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X
Spec. Gew.	—	—	—	12,19	—	—	10,11	—	—	—
Hg	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
Fe	0,148	1,39	2,97	11,8	18,3	47,5	127,6	14,74	79	103,2

(1) Russ. Zeitschr. Pharm. I, 881, 405. — (2) Chem. Soc. J. [2] I, 378; im Ausz. Chem. Centr. 1864, 222. — (3) Die Bildung eines festen Eisenamalgams unter denselben Umständen hatte, wie Joule mittheilt, J. Herschel bereits beobachtet.

I u. II sind flüssig; III halbfüssig; IV weich; V fest, grauweiß; Amalgame.  
VI fest, metallglänzend; VII zerreiblich; VIII weiße Krystalle von vollkommenem Metallglanz, die bei dem Auspressen des halbfüssigen Amalgams III mit der Hand zurückblieben; IX u. X sehr hart, schwarz und anscheinend fast völlig zersetzt, wurden ebenfalls aus III, bei Anwendung eines Drucks von 50 Tonnen auf den Quadratzoll, erhalten.

Alle diese Amalgame sind magnetisch; gegen reines Eisen verhalten sie sich electronegativ, gegen Kupfer positiv. Sie zersetzen sich nach einiger Zeit, besonders unter dem Einfluß starker Erschütterungen, wobei das Eisen sich in Pulverform auf dem Quecksilber abscheidet. Werden sie bis zum Siedepunkt des Quecksilbers erhitzt, so verbrennt das Eisen unter Funkensprühen und hinterläßt eine harte Masse von Oxyd. — *Kupferamalgam* wird durch Electrolyse in verästelten weißen Krystallen erhalten, auf welchen sich zuletzt, wenn 1 Aeq. Quecksilber ungefähr 1 Aeq. Kupfer aufgenommen hat, hellrothes metallisches Kupfer abscheidet. Es ergaben:

	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X
Spec. Gew.	13,32	13,26	13,185	13,17	13,51	13,76	13,01	12,99	—	12,65
Hg	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
Cu	22,5	24,73	25	27,76	31,35	29	34,19	39,64	41,5	38,12

VII, VIII, IX u. X waren durch freies Kupfer theilweise röthlich gefärbt.

Kurze Zeit einem mäßig starken Druck unterworfen, hinterlassen sie sämmtlich ein aus annähernd gleichen Aequivalenten der beiden Metalle bestehendes Amalgam, welches Joule als eine chemische Verbindung betrachtet; bei sehr starkem oder lange dauerndem Druck kann der Kupfergehalt, in Folge einer Zersetzung der ursprünglichen Verbindung, wie Joule annimmt, auf  $1\frac{1}{2}$  Aeq. steigen. — *Silberamalgam* bildet sich bei der Einwirkung von Quecksilber auf eine Lösung von salpeters. Silber als feste krystallinische metallglänzende Masse. Es ergaben:

	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
Spec. Gew.	14,68	—	—	13,25	12,34	12,49	12,54	11,42
Hg	100	100	100	100	100	100	100	100
Ag	52,6	100,3	115,4	115,2	155,8	106,4	298,3	2614



Amalgame.

I—IV waren durch bloßen Contact von Quecksilber mit einer kalten Lösung von salpeters. Silber, V u. VI mit einer heißen Lösung dargestellt; VII durch Anwendung des electr. Stroms; VIII sind Krystalle, die sich auf dem Amalgam VII angesetzt hatten.

Unter starkem Druck bleibt ein Amalgam von der mittleren-Zusammensetzung Hg 100, Ag 43,7 zurück, welches Joule als eine der Formel  $\text{Hg}_2\text{Ag}$  entsprechende (einen beigemengten Ueberschuss von Quecksilber enthaltende) Verbindung betrachtet. — Wenn Quecksilber längere Zeit mit einer Lösung von Platinchlorid in Berührung bleibt, so entsteht teigiges *Platinamalgam*. Electrolytisch dargestellt ergab dasselbe:

	I	II	III	IV
Spec. Gew.	—	14,29	—	14,60
Hg	100	100	100	100
Pt	12	15,48	21,6	34,76

I weich, von lebhaftem Metallglanz und fettig anzufühlen; II gleichfalls weich, erst beim Reiben Glanz annehmend; III u. IV fest, dunkelgrau und nicht glänzend.

Unter sehr starkem Druck blieb ein Amalgam von der Zusammensetzung: Hg 100, Pt 43,2 zurück, welchem Joule die Formel  $\text{Hg}_2\text{Pt}$  giebt. — *Zinkamalgam* wird electrolytisch als weiße krystallinische Masse erhalten, es ergab:

	I	II	III *)
Spec. Gew.	11,34	8,935	8,349
Hg	100	100	100
Zn	30,4	122,8	184,9

\*) mit einer heißen Lösung von schwefels. Zink dargestellt.

Joule hält das Amalgam I für eine Verbindung gleicher Aequivalente beider Metalle; unter starkem Druck steigt der Zinkgehalt desselben bis zu 79,6 gegen 100 Quecksilber. — Electrolytisch dargestelltes *Zinnamalgam* ist krystallinisch; Joule fand bei drei verschiedenen Proben:

	I	II	III *)
Spec. Gew.	10,518	10,94	—
Hg	100	100	100
Sn	51,01	44,12	70,7

\*) Enthielt einzelne Zinnkrystalle.

Unter sehr starkem Druck stieg der Zinngehalt bis Amalgam. auf 408,9 gegen 100 Quecksilber. — Joule erhielt durch electrolytische Fällung noch ein krystallinisches *Bleiamalgam* vom spec. Gew. 12,64 und der Zusammensetzung: Hg 100, Pb 69,83. Bei der Einwirkung eines mässigen Druckes auf ein flüssiges, durch Zusammenschmelzen der beiden Metalle erhaltenes Amalgam blieb ein festes, glänzendes, sehr brüchiges, und wie Joule annimmt theilweise zersetztes, vom spec. Gew. 12,11 und der Zusammensetzung: Hg 100, Pb 194 zurück. — Ein Versuch, *Wasserstoffamalgam* durch directe Vereinigung bei sehr niedriger Temperatur zu erzeugen, ergab ein negatives Resultat. — Joule hebt noch hervor, daß das spec. Gew. des festen Quecksilbers sich aus dem Mittel aller Seiner Bestimmungen = 15,19 ergibt, wenn man von der Annahme ausgeht, daß in den Amalgamen, wie in anderen Legirungen, jedes Metall mit seiner eigenthümlichen Dichte enthalten ist.

Vermischt man, nach E. Millon und A. Commaillie (1), eine Lösung von Kupferchlorürammoniak mit salpeters. Silberammoniak, so entsteht sogleich ein Niederschlag von reinem metallischem Silber. Silber. Dasselbe ist mattgrau, bisweilen fast weiß, amorph und so fein zertheilt, daß der Durchmesser eines Kornes nicht über 0,0025 MM. beträgt. Es eignet sich dieses Verhalten eben so wohl zum Ausziehen, Reinigen und Bestimmen des Silbers, als wie zur Ermittlung des neben Oxyd vorhandenen Kupferoxyduls, sofern bei gehörigem Ueberschuß des ammoniakalischen Kupferchlorürs alles Silber ausgefällt wird und ein Aeq. Kupferoxydul oder Kupferchlorür einem Aeq. Silber entspricht. Für die Löslichkeit des gefällten Chlor-

(1) Compt. rend. LVI, 309; Instit. 1863, 71; J. pharm. [8] XLIII, 260; N. Arch. ph. nat. XVI, 323; Bull. soc. chim. V, 199; Chem. News VII, 218; Zeitschr. Chem. Pharm. 1863, 743; Chem. Centr. 1863, 520; Dingl. pol. J. CLXVIII, 214; Zeitschr. anal. Chem. II, 212.

**Silber.** silbers (geschmolzenes löst sich nur langsamer) in Ammoniak von verschiedener Stärke und bei verschiedenen Zusätzen fanden Millon und Commaille die nachstehenden Zahlen :

Volume :	Spec. Gew.	Grade Cartier :	Zusatz :	Gelöstes Silber in Grammen :
Ammoniak 1 Lit.	0,949	18°	—	51,6
" 1/2 "	0,949	18°	1/2 Lit. Wasser	28,8
" 1 "	0,924	22°	—	58,0
" 1 "	0,899	26°	—	49,6
" 1/2 "	0,949	18°	1/2 Lit. gesättigte Kochsalzlösung	20,8
" 1/2 "	0,949	18°	1/2 Lit. gesättigte Chlorkaliumlösung	20,4
" 1/2 "	0,949	18°	1/2 Lit. Salmiak- lösung	22,4

Man ersieht hieraus, daß sich mittelst 1 Liter Ammoniak (von dem spec. Gew. 0,924) 58 Grm. Silber in Lösung bringen lassen. Zur Fällung desselben sind etwa 230 CC. einer ganz gesättigten Lösung von ammoniakalischem Kupferchlorür erforderlich. Das Kupfer läßt sich stets wieder benutzen, wenn man dasselbe aus der ammoniakalischen Chloridlösung durch Zink fällt. — In Chlorcalcium oder Chlorzink ist das Chlorsilber unlöslich.

**Silberverbindungen.**

Trockenes Silberoxyd bedingt, nach R. Böttger (1), eine Entzündung der nachstehenden Stoffe, wenn dieselben (zum Theil selbst auf Papier) damit zusammengerieben werden : Goldschwefel, schwarzes Schwefelantimon, Realgar, Auripigment, Schwefelmilch, Selen, amorpher Phosphor und Gerbsäure. Auch Kreosot entzündet sich unter Funkensprühen, wenn trockenes Silberoxyd damit benetzt wird.

In der Absicht, für die Theorie der Photographie eine exacte Grundlage zu gewinnen, hat H. Vogel (2) die

(1) Jahresber. des Frankf. physik. Vereins f. 1861-1862, 68; J. pr. Chem. XC, 32; Chem. Centr. 1864, 128; Bull. soc. chim. VI, 184; J. pharm. [8] XLV, 108; Chem. News IX, 217. — (2) Pogg. Ann. CXIX, 497; im Ausz. Chem. News VIII, 221, 281, 255, 308; Bull. soc. chim. VI, 471; Instit. 1864, 184.

Wirkung des Lichtes auf Chlor-, Brom- und Jodsilber, den Einfluss fremder Substanzen auf den Erfolg der Lichtwirkung, sowie den Vorgang bei dem photographischen s. g. Hervorrufungsproceß eingehend untersucht und ist im Wesentlichen zu folgenden Resultaten gekommen. — *Chlorsilber*, gleichgültig ob mit überschüssigem salpeters. Silber oder mit überschüssiger Salzsäure (Chlornatrium) dargestellt, färbt sich im Licht unter nachweisbarer Entwicklung von Chlor braunviolett (niemals schwarz) und hinterläßt Silberchlorür ( $\text{Ag}_2\text{Cl}$ ). Die Zerlegung findet im Lichte bei Ausschluss wie bei Anwesenheit von Wasser statt (dieses nimmt hierbei Salzsäure auf) (1); sie wird verlangsamt durch concentrirte Schwefelsäure, Salpetersäure und durch Eisenoxydulsalze (nach Vogel wirken diese, indem sie die chemischen Strahlen absorbiren), und gänzlich aufgehoben durch rauchende Schwefelsäure und durch Quecksilberchlorid. Salpeters. Silber beschleunigt dagegen die Färbung des Chlorsilbers in geringem Grade, und da eine wässrige Lösung von salpeters. Silber, wie Vogel fand (nicht aber das feste Salz), im Lichte gleichfalls theilweise unter Abscheidung von Silber zerlegt wird, so ist dem Silberchlorür in diesem Falle metallisches Silber beige-mengt. — *Bromsilber*, sowohl das aus überschüssiger Silberlösung als das durch überschüssiges Bromkalium gefällte, färbt sich im Lichte unter Entwicklung von Brom blaß grauviolett, schwächer als Chlorsilber; auch hier bleibt als Zersetzungsproduct Silberbromür ( $\text{Ag}_2\text{Br}$ ) im Rückstand, das durch Ammoniak in sich lösendes Bromsilber  $\text{AgBr}$  und metallisches Silber zerlegt wird. Salpetersäure verlangsamt die Einwirkung des Lichtes auf Bromsilber mehr als die auf Chlorsilber; salpeters. Silber beschleunigt dieselbe umgekehrt in höherem Grade; auch hier ist dem Silberbromür metallisches Silber beigemischt.

(1) Vgl. Jahresber. f. 1857, 254.

Silberverbindungen.

Es ist bemerkenswerth, daß das aus überschüssiger Silberlösung gefällte Chlorsilber sich im Lichte schneller färbt als das in derselben Weise dargestellte Bromsilber, während sich das mit überschüssigem Bromalkalimetall gefällte Bromsilber schneller färbt, als das mit überschüssigem Chlornatrium gefällte Chlorsilber. — Da bei der Bestrahlung des Chlor- und Bromsilbers nur die äußerste Schichte desselben verändert wird, die sich von dem unveränderten Antheil nicht trennen läßt, so konnte Vogel die Richtigkeit der schon von Wetzlar (1) ausgesprochenen, jetzt allgemeiner angenommenen Ansicht, daß das zurückbleibende Zersetzungsproduct nicht ein Gemenge von Chlor-(Brom-)Silber und metallischem Silber, sondern die dem Silberoxydul entsprechende Verbindung ist, analytisch nicht nachweisen; Er hat dieselbe jedoch synthetisch dargethan, insofern Er aus Verbindungen, welche unzweifelhaft Silberoxydul enthalten, Producte mit vollkommen identischen Eigenschaften darstellte: so bei der Einwirkung von Salzsäure oder Bromwasserstoff auf die von H. Rose (2) beschriebene Verbindung von Eisenoxyduloxyd mit Silberoxydul, wie auf das am Lichte geschwärzte krystallisirte Silberoxyd (3) und kohlen. Silberoxyd. Vogel vermuthet hiernach, daß bei allen Silbersalzen Silberoxydul oder die entsprechende Haloïdverbindung das erste Product der Lichtwirkung ist und metallisches Silber nur als secundäres Zersetzungsproduct auftritt. — *Jodsilber* wird vom Lichte nicht afficirt, wenn es durch überschüssiges Jodkalium gefällt war; mit überschüssiger Silberlösung dargestellt färbt es sich blafsgrau und bei Gegenwart von salpeters. Silber tief grünlich schwarzgrau. Säuren, selbst verdünnte, verlangsamen den Eintritt dieser Färbung, welche übrigens, da kein Jod entbunden wird, nicht auf einer Zerlegung zu beruhen scheint. Salpetersäure vom spec. Gew. 1,2

(1) L. Gmelin's Handbuch, 4. Aufl., III, 616. — (2) Jahresber. f. 1857, 258. — (3) Jahresber. f. 1862, 228.

stellt die ursprüngliche Farbe des belichteten Jodsilbers wieder her ohne Silber zu lösen; Jodkalium entfärbt das belichtete Jodsilber gleichfalls, es ändert überdies die tiefgelbe Farbe des aus überschüssiger Silberlösung frisch gefällten Jodsilbers in Blafgelb um und hebt dessen photochemische Empfindlichkeit vollständig auf. (Aus einer Lösung von reinem Jodkalium, nicht aus dem festen Salz, wird übrigens nach Vogel im Licht bald Jod ausgeschieden.) — Bezüglich des Vorgangs bei dem s. g. Hervorrufen photographischer Bilder stellt Vogel Folgendes fest. Chlor-, Brom- und Jodsilber erlangen im Licht die Fähigkeit, feinertheiltes Silber im Momente der Ausscheidung (auch andere Metalle, wie z. B. das Quecksilber im Verfahren von Daguerre) anzuziehen und festzuhalten. Diesen eigenthümlichen Einfluß des Lichtes, welcher von dessen chemischer Wirkung ganz verschieden ist, insofern er der letzteren nicht parallel geht, bezeichnet Vogel als photographische Wirkung; die Fähigkeit der Silbersalze, nach der Belichtung feinertheiltes Silber anzuziehen als photographische Empfindlichkeit, und die dunkle, durch den Silberniederschlag bewirkte Färbung als photographische Färbung. Jodsilber hat die größte photographische Empfindlichkeit, Chlorsilber die geringste, Bromsilber steht in der Mitte, während umgekehrt Chlorsilber die größte und Jodsilber die schwächste photochemische Empfindlichkeit hat. Mischungen von Chlor- und Jodsilber oder Brom- und Jodsilber sind photographisch empfindlicher als reines Jodsilber, dessen Empfindlichkeit überhaupt durch alle diejenigen Silbersalze, welche im Licht eine chemische Veränderung erfahren, erhöht zu werden scheint. — Feuchtigkeit ist auf dieselbe ohne Einfluß, durch salpeters. Silber wird sie gesteigert, durch Säuren (selbst Essigsäure) sowohl bei der Belichtung als nach derselben, vermindert oder vernichtet; auch Jodkalium hebt die photographische Empfindlichkeit auf. — Die graphische Wirkung des Lichtes auf die Haloïdsalze des Silbers nimmt bis zu einem ge-

Silberverbindungen.

wissen Zeitpunkt zu und scheint in dieser Periode wie die photochemische Wirkung (S. 102) im Verhältniß des Products aus der Dauer der Lichtwirkung in die Intensität des Lichtes zu stehen; wenn die Bestrahlung noch fortdauert, nachdem das photographische Maximum erreicht ist, so wird die Wirkung geschwächt und endlich aufgehoben: überlichtetes Jodsilber hat die Fähigkeit, Silber anzuziehen (sich im Entwickler zu färben), verloren.

**Gold.** Bei anhaltendem Erhitzen des Goldamalgams krystallisiert dessen Goldgehalt nach E. Knafl (1) in Würfeln und anderen Formen des regulären Systems aus. Um schöne Krystalle zu erhalten empfiehlt Derselbe, das Amalgam aus 1 Th. Gold (durch arsenige Säure oder durch Kochen der Lösung von Goldchlorid in Amylalkohol reducirt) und 20 Th. Quecksilber darzustellen, 8 Tage lang in nicht zu tiefer Schicht auf 80° zu erhitzen und dann zur Lösung des Quecksilbers in Salpetersäure von 1,35 spec. Gew., die vorläufig gleichfalls auf 80° erhitzt wurde, einzutragen. Die zurückbleibenden Goldkrystalle halten selbst nach wiederholtem Auskochen mit Salpetersäure Quecksilber zurück und haben daher ein mattes Ansehen; durch vorsichtiges Glühen werden sie rein und glänzend. Knafl erhielt so Krystallaggregate von  $\frac{1}{4}$  Zoll Länge; Er vermuthet, daß die zu Vöröspatak (2) gefundenen Goldkrystalle auf demselben Wege entstanden sind.

Eine purpurrothe Modification des Goldes erhält man nach E. Knafl (3) als höchst zartes Pulver, wenn man einer salpetersäurefreien, mit 10-12,000 Th. Wasser verdünnten salzs. Lösung von Goldchlorid „eine ziemliche Quantität“ Oxalsäure und einige Tropfen concentrirte Salzsäure zusetzt und auf 30°-40° erwärmt. Die Farbe

(1) Dingl. pol. J. CLXVIII, 282; Chem. Centr. 1863, 711. —

(2) Jahresber. f. 1862, 717. — (3) Dingl. pol. J. CLXVII, 191; Chem. Centr. 1863, 705.

scheint nur in einer Porcellanschale sogleich deutlich; in Glasgefäßen giebt das durchfallende Licht, so lange sich nicht ein dichter Niederschlag gebildet hat, die bekannte bläuliche Färbung. — Da Knafl beim Eintragen von frisch gefälltem Zinnoxidhydrat in die zur Goldabscheidung vorbereitete Flüssigkeit ein Präparat erhielt, welches mit dem Cassius'schen Goldpurpur in der Farbe vollkommen übereinstimmte, so betrachtet Er es als bewiesen, daß dieser nur Zinnoxid und metallisches Gold enthält.

Zur Darstellung von Platinlösung empfiehlt R. Böttger. (1), die Platinabfälle mit 3 Th. Blei zusammenschmelzen und die spröde, feinzerriebene Legirung, nach vorgängiger wiederholter Behandlung mit Salpetersäure (welche nie den ganzen Bleigehalt entzieht), in Königswasser zu lösen. Aus der möglichst säurefreien Lösung entfernt man den Bleigehalt durch Fällen mit kohlens. Natron. Das chlornatriumhaltige Filtrat läßt sich in vielen Fällen wie reines Platinchlorid benutzen, oder durch Kochen mit einem großen Ueberschuß an kohlens. Natron unter Zusatz von Stärkezucker auf Platinschwarz verarbeiten.

Nach E. Millon und A. Commaille (2) entsteht bei Zusatz von Platinchlorid zu einer concentrirten ammoniakalischen Lösung von Kupferchlorür ein violett bis grau gefärbter, aus prismatischen Krystallen gebildeter Niederschlag, der durch Waschen mit Wasser nur langsam zersetzt wird. Die Verbindung ist im trockenen Zustande beständig und in Wasser und Weingeist unlöslich. Ihre Zusammensetzung entspricht der Formel  $\text{CuCl}, \text{PtCl}, 2\text{NH}_3$ , welcher Millon und Commaille jedoch, als mit den Reactionen (über welche Sie nichts angeben) in besserem Einklang stehend, die Formel  $\left(\frac{(\text{Cu}, \text{Pt})}{2}\right) \text{Cl}, \text{NH}_3$  vorziehen.

(1) In der S. 273 angef. Schrift, 3. — (2) Compt. rend. LVII, 822; Bull. soc. chim. VI, 356; Chem. News IX, 49; Chem. Centr. 1864, 181, auch 525.



Platin.

A. Guyard (1) beschreibt folgendes Verfahren zur Verarbeitung von Platinrückständen in größerem Maßstabe: die festen Rückstände werden ohne weitere Vorbereitung mit 3 Th. eines Gemenges aus gleichen Theilen kohlen. und salpeters. Natron in einem dickwandigen eisernen Tiegel etwa eine Stunde lang (zuletzt unter Umrühren) bei lebhafter Rothglühhitze im Schmelzen erhalten und die ausgegossene Masse mit viel Wasser ausgekocht, wobei sich (durch Schwefelwasserstoff fällbar) osmium. Salz löst. Der ungelöst bleibende Theil wird nach dem Auswaschen mit Königswasser behandelt und die (vom Osmiumiridium getrennte, Eisen, Kupfer, Blei, Iridium, Rhodium, Platin und Ruthenium enthaltende) Lösung verdampft und wieder in wässriger Salzsäure aufgenommen. Die resultirende Lösung fällt man unter Erwärmung auf etwa 70° vollständig mit Schwefelwasserstoff (bis das Filtrat von etwas gelöstem und durch Eisen zu fällendem Schwefeliridium nur noch schwach gelblich ist) und behandelt dann in Gefäßen von Eisen oder besser von Platin die abgetropften Schwefelmetalle zur Entfernung von Kupfer, Eisen und des meisten Bleis in der Siedehitze mit concentrirter Schwefelsäure, bis sich keine schweflige Säure mehr entwickelt. Nach dem Verdünnen mit Wasser werden die ungelöst gebliebenen Sulfüre der Platinmetalle ohne Unterbrechung ausgewaschen (bis das Filtrat frei von Eisen und Kupfer ist) und dann vorsichtig in Salpetersäure unter späterem Zusatz von Salzsäure gelöst. Aus der von abgeschiedenem Chlorblei getrennten Lösung werden die Platinmetalle mittelst Salmiak auf bekanntem Wege abgeschieden.

Platinmetalle.

W. Gibbs (2) hat im Anschluß an Seine früheren

(1) Compt. rend. LVI, 1177; Zeitschr. Chem. Pharm. 1863, 740; Dingl. pol. J. CLXIX, 278; Chem. News VIII, 107; Chem. Centr. 1863, 952. — (2) Sill. Am. J. [2] XXXIV, 341; Chem. News VII, 61, 78, 97; J. pr. Chem. XCI, 171; Chem. Centr. 1864, 355 (vgl. Jahrbuch. f. 1862, 231).

Mittheilungen (1) über das Verhalten der Platinmetalle zu salpetrigs. Alkalien und über ihre Trennung Folgendes angegeben. *Osmiumdioxide* verwandelt sich mit salpetrigs. Kali sehr leicht in osmigs. Kali, dessen Lösung ohne Zersetzung verdampft werden kann; auf Kalium-Osmiumchlorid wirkt salpetrigs. Kali nicht ein. *Rutheniumsesquichlorid* färbt sich (auch mit Chlorkalium oder Salmiak verbunden) mit salpetrigs. Kali orangegelb, unter Bildung eines in Wasser und Alkohol leicht löslichen Doppelsalzes, dessen alkalische Lösung als charakteristische Reaction für Ruthenium mit wenig farblosem Schwefelammonium schön carmoisinroth wird; durch anhaltende Behandlung mit Schwefelwasserstoff und auch durch Schwefelammonium wird sie gefällt. *Ammonium-* oder *Kalium-Iridiumchlorid* färbt sich, namentlich in heißer Lösung, mit salpetrigs. Kali olivengrün, indem das nach der Gleichung:  $2(\text{KCl}, \text{IrCl}_2) + \text{KO}, \text{NO}_2 = 3\text{KCl}, \text{Ir}_2\text{Cl}_3 + \text{NO}_4$  entstehende Doppelsalz des Sesquichlorids beim Erkalten herauskristallisirt. Beim Erhitzen oder Verdunsten mit einem Ueberschuß von salpetrigs. Kali färbt sich die grüne Lösung gelb und läßt dann beim Kochen eine weiße, in Wasser und Salzsäure kaum lösliche Verbindung fallen. *Kalium-* oder *Ammonium-Platinchlorid* wird durch salpetrigs. Kali nicht wesentlich verändert. *Palladium* bildet als Chlorür oder Chlorid mit salpetrigs. Kali die schon von Fischer (2) beschriebenen, durch Alkohol fällbaren Doppelsalze. *Rhodiumsesquichlorid* wird beim Erhitzen mit salpetrigs. Kali gelb und scheidet ein orangegelbes, wenig in Wasser aber leicht in Salzsäure lösliches Pulver ab, während eine andere durch Alkohol fällbare Verbindung gelöst bleibt. Salpetrigs. Natron bildet nur das lösliche Salz. Schwefelammonium erzeugt in diesen Lösungen dunkelbraunes, im Ueberschuß lösliches und daraus

(1) Jahresber. f. 1861, 328. — (2) Jahresber. f. 1847 u, 1848, 364.

Platinmetalle.

durch Salzsäure wieder völlig fällbares Schwefelrhodium. Von dem angeführten Verhalten ausgehend lassen sich die Platinmetalle in folgender Weise von einander trennen : 1) *Platin von Iridium* : Man versetzt die zerriebenen Doppelsalze  $\text{KCl}$ ,  $\text{PtCl}_2$  und  $\text{KCl}$ ,  $\text{IrCl}_2$  mit 3 Vol. siedendem Wasser und dann mit einer verdünnten Lösung von salpetrigs. Kali bis zur grünen Färbung, indem man von Zeit zu Zeit mit kohlen-s. Kali neutralisirt. Mit dem ungelöst bleibenden (nicht ganz iridiumfreien) Platinsalz wird dies so oft wiederholt, als das Wasser sich noch grün färbt. Die grüne Lösung liefert beim Abdampfen Krystalle des Salzes  $3\text{KCl}$ ,  $\text{Ir}_2\text{Cl}_3$ ,  $6\text{HO}$ , welche nach dem Umkrystallisiren frei von Platin sind. Bei Anwendung von salpetrigs. Natron erhält man das Salz  $3\text{NaCl}$ ,  $\text{Ir}_2\text{Cl}_3$ ,  $+ 24\text{HO}$ , welches durch Kochen mit Salzsäure leicht in das Doppelsalz  $\text{NaCl}$ ,  $\text{IrCl}_2$  überführbar ist, wenn ein (zu vermeidender) Ueberschuß von salpetrigs. Salz zugefügt war. Zweckmäßiger erhitzt man die grüne Lösung des Salzes  $3\text{NaCl}$ ,  $\text{Ir}_2\text{Cl}_3$  mit einem Ueberschuß von salpetrigs. Natron bis zur orangegelben Färbung und mischt dann tropfenweise Schwefelnatrium und (nach dem Verschwinden des anfangs ausgefällten Schwefelplatins) verdünnte Salzsäure bis zur schwach sauren Reaction zu. Das abgeschiedene Schwefelplatin wird mit heißem Wasser gewaschen, die Iridiumlösung mit Salzsäure gekocht und nach dem Verdampfen mit Salmiak gefällt. 2) *Platin von Ruthenium* : Man behandelt die Doppelchloride  $\text{KCl}$ ,  $\text{PtCl}_2$  und  $\text{KCl}$ ,  $\text{RuCl}_2$  mit einer kalten Lösung von Chlorkalium, erhitzt die vorzugsweise das Ruthensalz enthaltende Lösung mit salpetrigs. Kali, verdampft zur Trockene und behandelt mit heißem absolutem Alkohol, wo Kaliumplatinchlorid ungelöst bleibt. Die weingeistige Lösung, welche das oben erwähnte gelbe Doppelsalz (nebst Spuren von Platin) enthält, wird verdampft, der Rückstand mit Salzsäure erwärmt, die tief rosenrothe Lösung des Kalium-Ruthenchlorids,  $\text{KCl}$ ,  $\text{RuCl}_2$ , wiederholt mit Salmiak eingetrocknet

und dann die heisse wässrige Lösung des gebildeten Ammonium-Ruthenchlorids durch Eindampfen mit Ammoniak in die gelbe, von Claus (1) beschriebene Verbindung  $2\text{NH}_3, \text{RuCl}, 3\text{HO}$  verwandelt. Letztere giebt, in heissem Wasser gelöst, mit Quecksilberchlorid die in kaltem Wasser schwer lösliche gelbe krystallinische Verbindung  $2\text{NH}_3, \text{RuCl}, \text{HgCl}$ , welche durch Umkrystallisiren platinfrei wird und beim Glühen poröses silberweisses Ruthenium hinterlässt. 3) *Iridium von Ruthenium*: Die Trennung dieser Metalle durch Glühen mit Salpeter und Aetzkali gelingt nicht, sofern stets ein Theil des Rutheniums unangegriffen bleibt und neben dem ruthens. Kali auch etwas Iridium sich löst. Am Zweckmässigsten erhitzt man die Lösung beider mit einem Ueberschuss an salpetrig- und kohlen. Natron bis zum Eintreten einer hell orangegelben Färbung, fügt dann Schwefelnatrium in kleinen Mengen zu, bis sich etwas des gefällten Schwefelruthens wieder gelöst hat, kocht dann einige Minuten und übersättigt nach dem Erkalten schwach mit Salzsäure. Das niedergefallene Schwefelruthen wird mit heissem Wasser gewaschen und nach der Lösung in Königswasser zuerst in Ammonium-Ruthenchlorid und dann in die oben erwähnte Quecksilberverbindung verwandelt. Die vom Schwefelruthen abfiltrirte Lösung liefert durch Verdampfen mit Salzsäure und Salmiak reinen Iridiumsalmiak. Die Chloride  $\text{IrCl}_3$  und  $\text{RuCl}_3$  lassen sich auch durch Erhitzen mit salpetrigs. und kohlen. Kali, Verdampfen zur Trockne und Behandeln des Rückstands mit absolutem Alkohol trennen. Es löst sich das Ruthensalz, während das leicht in Iridiumsalmiak überzuführende Iridiumsalz ungelöst bleibt. 4) *Iridium von Rhodium*: Die Trennung geschieht in analoger Weise wie die des Iridiums vom Ruthenium, durch Abscheidung des Rhodiums als Schwefelmetall und

(1) Jahresber. f. 1861, 820.

Platin-  
metalle.

Verwandlung desselben zuerst in das in Salmiak unlösliche Doppelsalz  $3\text{NH}_4\text{Cl}$ ,  $\text{Rh}_2\text{Cl}_3$ , dann in die Ammoniakverbindung  $5\text{NH}_3$ ,  $\text{Rh}_2\text{Cl}_3$ . 5) *Rhodium von Ruthenium*. Man behandelt, wie bei der Scheidung des Platins vom Ruthenium, die Lösung mit salpetrigs. Kali und den gelben Verdampfungsrückstand mit Alkohol, wo das Rhodiumdoppelsalz ungelöst bleibt. Es wird durch Glühen mit Salmiak in metallisches Rhodium verwandelt oder nach dem Lösen in heißer Salzsäure und Uebersättigen mit Ammoniak als Schwefelrhodium gefällt. 6) Die Trennung *stimmlicher Metalle der Platingruppe* (mit Ausnahme des Osmiums und Iridiums) geschieht nach Gibbs in folgender Weise. Die zerriebenen Doppelchloride werden in einer tiefen Porcellanschale mit 4 bis 5 Vol. siedendem Wasser angerührt und dann mit einer Auflösung von salpetrigs. Natron (unter zeitweiligem Neutralisiren mit kohlens. Natron) versetzt. Man gießt die olivengrüne Lösung ab, behandelt den hauptsächlich aus Eisenoxyd und den Unreinigkeiten des Erzes bestehenden Rückstand nochmals in derselben Weise, und kocht das Filtrat (nach Abscheiden des beim Erkalten herausfallenden Platinsalmiaks) mit salpetrigs. Natron bis zum Eintreten der orangegelben Farbe. Es wird nun noch siedend mit einem Ueberschuß von Schwefelnatrium (bis ein Theil des Niederschlags mit brauner Farbe sich wieder gelöst hat) versetzt und nach dem Erkalten mit Salzsäure angesäuert. Der Niederschlag enthält das Platin, das Ruthenium und das Rhodium als Schwefelmetalle, die mit heißem Wasser auszuwaschen sind. Das bei sorgfältigem Verfahren nur Iridium enthaltende Filtrat liefert mit starker Salzsäure gekocht, dann mit Salmiak verdampft einen Rückstand, der nach dem Waschen mit kaltem Wasser zuletzt mit concentrirter Salmiaklösung aus reinem Iridiumsalmiak besteht. Die ausgewaschenen Schwefelmetalle werden in Königswasser gelöst und die wiederholt mit Salzsäure verdampfte Lösung mit Zink in Berührung gebracht. Das

Platin-  
metalle.

abgeschiedene Metallpulver wird mit Chlorkalium gemengt in schwacher Rothglühhitze mit trockenem Chlor behandelt und die gebildeten Doppelchloride mit salpetrigs. Kali zur Trockene verdampft. Alkohol nimmt aus dem Rückstand das Rutheniumsalz auf, das wie oben angegeben in Metall verwandelt wird. Der in Alkohol unlösliche Theil (Kaliumplatinchlorid und salpetrigs. Doppelsalze des Rhodiums) wird zur Entfernung einer vielleicht vorhandenen Spur des Rutheniumsalzes mit Salzsäure gekocht, mit kohlens. und salpetrigs. Kali eingetrocknet und der Rückstand nochmals mit absolutem Alkohol ausgekocht. Was hierbei ungelöst bleibt, wird zur Umwandlung des löslichen Rhodiumsalzes in unlösliches mehrmals mit Wasser eingetrocknet und dann das Kaliumplatinchlorid in kochendem Wasser gelöst, wo das Rhodiumsalz als orangegelbes krystallinisches Pulver zurückbleibt. Es wird durch Lösen in heisser Salzsäure, Verdampfen mit Salmiak und Glühen in metallisches Rhodium verwandelt. Ein Osmiumgehalt der Platinmetalle muß bei diesem Verfahren durch wiederholtes Verdampfen mit Königswasser entfernt werden.

C. Claus (1) hat eine das Osmium betreffende (zum Theil von Jacoby ausgeführte) Fortsetzung Seiner Untersuchungen über die Chemie der Platinmetalle (2) veröffentlicht. Er bestätigt im Wesentlichen die neueren Angaben von Fremy, Fritzsche, Struve, Martius und Gibbs, aber nicht die früheren von Berzelius. Von den von Letzterem aufgestellten Oxyden und Chloriden des Osmiums seien nur die Osmiumsäure und das Doppelchlorid  $KCl, OsCl_2$  wirklich analysirt, die übrigen der Analogie mit dem Iridium entnommen worden. Ueber die einzelnen Osmiumverbindungen macht Claus folgende Angaben: 1) *Osmiumchlorür* und *Osmiumoxydul*. Erhitzt

Osmium.

(1) N. Petersb. Acad. Bull. VI, 145; J. pr. Chem. XC, 65; Chem. Centr. 1864, 497. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1861, 320.

Osmium.

man Osmiumpulver in vollkommen trockenem und luftfreiem Chlorgas, so bildet sich, aber immer in verhältnißmäßig geringer Menge, zuerst ein dichter blauschwarzer Anflug von Osmiumchlorür, dann ein flüchtigerer mennigrother von Osmiumchlorid. Ein grünes Chlorür, wie es Berzelius beobachtete, entsteht nur bei nicht völligem Abschlufs des Wassers. Das Osmiumchlorür löst sich in Wasser mit dunkelviolettblauer, das Chlorid mit citronengelber, beide zusammen mit chromgrüner oder blaugrüner Farbe, welche unter Bildung von Sesquichlorür bald purpurroth und endlich farblos wird, indem Osmiumsäure, Salzsäure und ein Gemenge von Osmiumoxyd und Osmiumoxydul entsteht, welches als schwarzes Pulver niederfällt. Gegenwart von Chlorkalium verhindert diese Zersetzung durch Bildung constanterer Doppelsalze. Für die Existenz des nicht ganz rein darstellbaren blauen Osmiumchlorürs,  $\text{OsCl}$ , spricht nach Claus die Zusammensetzung des in Säuren unlöslichen *Osmiumoxyduls*,  $\text{OsO}$ , welches aus dem indigblauen schwefl. Osmiumoxydul, wie aus dem früher beschriebenen Doppelsalz,  $3(\text{KO}, \text{SO}_2) + \text{OsO}, \text{SO}_2 + 5 \text{HO}$ , durch Erhitzen mit kohlens. Natron im Kohlensäurestrom erhalten wird. Ein blauschwarzes Osmiumoxydulhydrat von der wahrscheinlichen Formel  $\text{OsO}, \text{HO}$ , entsteht beim Erhitzen von schwefl. Osmiumoxydul mit concentrirter Kalilauge bei Luftabschlufs. Es löst sich frisch bereitet in Salzsäure mit indigblauer, rasch violett, dunkelroth und endlich gelb werdender Farbe und oxydirt sich eben so leicht wie Eisenoxydulhydrat. Durch reducirende Substanzen (Zink, Gerbsäure, Ferrocyankalium, Alkohol) wird das Chlorid oder Sesquichlorid des Osmiums in das blaue unbeständige Chlorür verwandelt. Beim Vermischen von wässriger Osmiumsäure mit schwefliger Säure wird die Lösung unter stufenweiser Reduction zuerst gelb, dann roth und endlich tief indigblau, unter Bildung von *schwefl. Osmiumoxydul*,  $\text{OsO}, \text{SO}_2$ , welches beim Verdampfen oder durch Erwärmen mit schwefels. oder kohlens. Natron als blaue Gallerte

abgeschieden wird, die im feuchten Zustande sich leicht Osmium. unter Bildung von Schwefelsäure oxydirt, nach dem Trocknen aber ein kaum veränderliches mattes schwarzblaues Pulver bildet. Es löst sich nicht in Wasser, aber leicht in Salzsäure mit indigblauer Farbe und ohne Entwicklung von schwefliger Säure. Es wird durch Kalilauge erst in der Siedehitze zersetzt und zerfällt beim Erhitzen für sich in Schwefelosmium, Osmiumsäure und schweflige Säure, welche letztere wieder rückwärts in die ursprüngliche blaue Verbindung übergehen. 2) *Osmium-Sesquichlorür* und *-Sesquioxydul*. Das äußerst leicht zersetzbare und deshalb nicht rein zu erhaltende Osmiums sesquichlorür,  $\text{Os}_2\text{Cl}_3$ , ist in den veränderlichen rosenrothen Lösungen enthalten, welche beim Vermischen des Chlorürs und Chlorids, bisweilen auch bei der Behandlung einer weingeistigen Lösung von gelbem Osmiumchlorid oder von viel Salzsäure enthaltender Osmiumsäure mit Schwefelwasserstoff entstehen. Während das Ruthenium sehr leicht ein Sesquichlorür erzeugt, bildet das Osmium (ähnlich wie Platin und Iridium) auf directem Weg stets nur das Chlorid,  $\text{OsCl}_2$ , dessen Doppelsalze leicht darstellbar sind. Erhitzt man indessen ein Gemenge von Osmiumpulver und Chlorkalium stärker als gewöhnlich im Chlorstrom, so krystallisirt aus der wässerigen Lösung der geglühten Masse zuerst Kaliumosmiumchlorid und aus der röthlichen Mutterlauge etwas Kaliumosmiumsesquichlorür. Leichter und in größerer Menge erhält man dieses letztere Salz durch Behandlung des von Fritzsche und Struve (1) entdeckten osmanosmiums. Kali's mit Salzsäure. Man vermischt am besten eine concentrirte wässerige Lösung von Osmiumsäure mit Aetzkali und mit Ammoniak, sättigt dann wenn die rothbraune Flüssigkeit gelb geworden ist und vor der Ausscheidung des Kalisalzes mit verdünnter Salzsäure und

(1) Jahrbuch. f. 1847 u. 1848, 461.



**Osmium.** verdampft rasch im Wasserbad zur Trockne. Die obere Schichte des Rückstandes besteht aus Chlorkalium und Salmiak, die untere hauptsächlich aus Kaliumosmiumsesquichlorür, das durch vorsichtiges Waschen mit wenig eiskaltem Wasser rein erhalten wird. Das *Kalium-Osmiumsesquichlorür*,  $3\text{KCl}, \text{Os}_2\text{Cl}_3 + 6\text{HO}$ , ist im krystallisirten Zustand dunkelroth oder rothbraun, nach dem Verwittern (wo es nur  $3\text{HO}$  enthält) hell rosenroth; bei  $150^\circ$  bis  $180^\circ$  wird es wasserfrei. Es löst sich mit tief kirschrother Farbe sehr leicht in Wasser und in Alkohol, aber nicht in Aether, schmeckt stark zusammenziehend und widerlich süßlich und zersetzt sich, namentlich beim Erhitzen, unter Bräunung und Abscheidung von schwarzem Oxychlorür. Kali, Ammoniak und kohlens. Kali fällen braunröthliches Sesquioxhydhydrat, welches sich in Ammoniak, aber nur theilweise in Kali (und daraus in der Siedehitze wieder fällbar) löst; salpeters. Silber giebt einen schmutzig graubraunen, in Ammoniak löslichen Niederschlag; Gerbsture, Weingeist (unter Zusatz von Salzsäure) bewirken beim Erhitzen die Reduction zu blauem Chlorür; Schwefelwasserstoff und Schwefelammonium fällen braunschwarzes Schwefelosmium, unlöslich in Schwefelammonium. *Ammonium-Osmiumsesquichlorür*,  $2\text{NH}_4\text{Cl}, \text{Os}_2\text{Cl}_3 + 3\text{HO}$ , hat ähnliche Eigenschaften wie das Kaliumsalz. *Osmiumsesquioxhyd* wird aus vorstehenden Salzen durch schwaches Erhitzen mit kohlens. Natron im Kohlensäurestrom als schwarzes, in Säuren unlösliches Pulver erhalten. *Osmiumsesquioxhydhydrat*,  $\text{Os}_2\text{O}_3, 3\text{HO}$  (?), ist schmutzig braunroth, löslich in Säuren und nicht in reine Salze überführbar. — 3) *Osmiumchlorid* und *-Oxyd*. Der beim Erhitzen von Osmium im Chlorstrom neben blauem Chlorür entstehende mennigrothe Körper ist *Osmiumchlorid*,  $\text{OsCl}_2$ . Es löst sich mit goldgelber Farbe in Wasser und in Alkohol und verwandelt sich rascher in der verdünnten Lösung, langsamer bei Anwesenheit von Salzsäure oder Chlormetallen, in niederfallendes schwarzes Oxyd, in Os-

miumsäure und Salzsäure. Das schon von Berzelius analysirte *Kalium-Osmiumchlorid*,  $\text{KCl, OsCl}_2$ , bildet braune oder mennigrothe, nur wenig in Wasser, nicht in Alkohol lösliche Octaëder. Es wird am besten durch schwaches Glühen einer Mischung von Schwefelosmium und Chlornatrium im feuchten Chlorstrom dargestellt. Die Lösung der Masse liefert durch unmittelbares Verdampfen das Natriumsalz und durch Behandlung mit Chlorkalium oder Salmiak das Kalium- oder Ammoniumsalz. Die wässrige Lösung des Kaliumsalzes wird nach einiger Zeit grünlich und beim Kochen schwarz, indem die schon oben ange-deutete Zersetzung des Chlorids eintritt. Durch Kali wird die Lösung des Osmiumsalzes entfärbt und erst beim Sieden tritt ein Niederschlag von blauschwarzem Osmiumoxydhydrat ein; verdünntes Ammoniak giebt eine gelblich-weiße Fällung, die unter Bildung einer ammoniakhaltigen Osmiumbase,  $\text{NH}_3\text{Os, O}_2, \text{HO}$ , braun wird. Salpeters. Silber erzeugt einen schmutzig graugrünen Niederschlag von *Silberosmiumchlorid*,  $\text{AgCl, OsCl}_2$ , der in Berührung mit Ammoniak mennigroth und in vielem Wasser mit gelber Farbe löslich wird, indem die sehr leicht zersetzbare Verbindung  $\text{AgCl, OsCl}_2 + \text{NH}_3$  entsteht. *Ammonium-Osmiumchlorid*,  $\text{NH}_4\text{Cl, OsCl}_2$ , bildet sich beim Vermischen des Natriumsalzes mit Salmiak als rothbrauner Niederschlag und scheidet sich auch aus der Mutterlauge in schwarzbraunen Octaëdern ab. Es ist noch leichter zersetzbar als das Kaliumsalz und hinterläßt beim Erhitzen schwammiges Osmium. *Natrium-Osmiumchlorid*,  $\text{NaCl, OsCl}_2$ , krystallisirt auf die oben angegebene Weise dargestellt in zolllangen, orangefarbenen rhombischen Prismen, die sich leicht in Wasser und Weingeist lösen. — *Osmiumoxyd*,  $\text{OsO}_2$ , wird durch Erhitzen des Kaliumsalzes mit kohlens. Natron als schwarzgraues unlösliches Pulver oder aus dem nachstehend beschriebenen Hydrat in metallglänzenden, kupferrothen Stücken erhalten. *Osmiumoxydhydrat*,  $\text{OsO}_2, 2\text{HO}$ , entsteht beim Fällern des Kaliumsalzes mit Kali in

**Osmium.** der Siedehitze, oder reiner beim Vermischen einer Lösung von osmiums. Kali,  $\text{KO}, \text{OsO}_3$  (vgl. unten), mit verdünnter Salpetersäure, wo nach der Gleichung  $2 \text{OsO}_3 = \text{OsO}_2 + \text{OsO}_4$  das Hydrat als schwarzes, etwas schleimiges Pulver, niederfällt, welches beim Trocknen in Stücke von muscheligen Bruch übergeht. Es ist schwerlöslich in Salzsäure und hinterläßt beim Erhitzen unter Funkensprühen nach der Gleichung:  $2 (\text{OsO}_3, 2 \text{HO}) = \text{OsO}_2 + \text{OsO}_4 + \text{H}_2 + 2 \text{HO}$  wasserfreies Oxyd. Claus vermuthet, daß noch ein anderes Osmiumoxydhydrat existire, welches entsprechend dem Ruthenoxxydhydrat 5 HO enthalte, in Kali löslich sei und in der Wärme in das in Kali unlösliche schwarze Hydrat mit 3 HO übergehe. — 4) *Osmiumhypersäure* (Osmiumsäure, Berzelius). Das nach dem Vorgang von Berzelius als Osmiumsäure bezeichnete Oxyd des Osmiums,  $\text{OsO}_4$ , ist nach Claus keine Säure, sofern es weder auf Pflanzenfarben reagirt, noch Salze bildet. Er verwandelt auf Grund des nachstehenden Verhaltens den Namen der bisherigen Osmiumsäure,  $\text{OsO}_4$ , in Osmiumhypersäure und den der osmigen Säure,  $\text{OsO}_3$ , in Osmiumsäure. Aus einer Lösung in starker Kalilauge läßt sich der größte Theil der Osmiumhypersäure abdestilliren, während ein anderer Theil in Sauerstoff und osmiums. Kali,  $\text{KO}, \text{OsO}_3$ , zerfällt; beim Sieden zerlegt sich letzteres schließlic in Osmiumhypersäure, Osmiumoxyd und freies Kali. Leitet man zu in concentrirter Kalilauge suspendirtem Osmiumoxydhydrat Chlorgas, so destillirt schon bei  $60^\circ$  Osmiumhypersäure über, ganz so wie auch die Ruthenhypersäure sich bildet. Mit festem Aetzkali erwärmt sich eine nicht zu verdünnte Lösung von Osmiumhypersäure, indem ohne bemerkbare Sauerstoffentwicklung eine blutrothe Flüssigkeit entsteht, die schließlic nur osmiums. Kali,  $\text{KO}, \text{OsO}_3$ , enthält, sofern nun beim Uebersättigen mit verdünnter Salpetersäure schwarzes Osmiumoxydhydrat ausgefällt wird. Die Osmiumhypersäure ist ein kräftiges Oxydationsmittel; sie entfärbt Indiglösung, scheidet Jod aus Jodkalium ab, ver-

wandelt Alkohol in Aldehyd und Essigsäure, sowie die Kohlenhydrate in Oxalsäure und Kohlensäure. Mit Ammoniak zersetzt sie nach der Gleichung  $3 \text{OsO}_4 + 2 \text{NH}_3 = 3 \text{OsO}_2 + \text{N}_2 + 6 \text{HO}$ ; bei einem Ueberschuß von Ammoniak bildet das Osmiumoxyd mit diesem eine Base:  $3 \text{OsO}_4 + 5 \text{NH}_3 = 3 (\text{NH}_3, \text{OsO}_2) + \text{N}_2 + 6 \text{HO}$ ; ist zugleich Kali vorhanden, so entsteht osman-osmiums. Kali:  $6 \text{OsO}_4 + 4 \text{NH}_3 + 3 \text{KO} = 3 (\text{NO}_2, \text{O}_4, \text{KO}) + \text{N} + 12 \text{HO}$ . Zur Darstellung der Osmiumhypersäure unterwirft man am besten das bei der Behandlung des aufgeschlossenen Osmium-Iridiums mit Königswasser gewonnene Destillat einer abermaligen Destillation bei guter Abkühlung, übersättigt das zuerst übergehende Drittel mit Kali und destillirt nochmals ein Drittel ab. Die Vorlage enthält dann reine Osmiumhypersäure, theils als concentrirte Lösung, theils in schönen großen Krystallen. Für die oben erwähnte Umwandlung des osman-osmiums. Kali's in Kalium-Osmiums sesquichlorür giebt Claus die Gleichung:  $\text{NO}_2, \text{O}_4, \text{KO} + 2 \text{KCl} + 9 \text{HCl} = 3 \text{KCl}, \text{Os}_2\text{Cl}_3 + \text{NH}_4\text{Cl} + 4 \text{HO} + 4 \text{Cl}$ . Durch die Anwesenheit von Salmiak wird die andernfalls durch das frei werdende Chlor bedingte Umwandlung eines Theils des Sesquichlorürs in Chlorid und Osmiumhypersäure verhindert. Löst man zur Darstellung des osman-osmiums. Kali's ein Stück Aetzkali in *sehr verdünnter* Osmiumhypersäure auf, so erhält man beim raschen Verdampfen mit  $\frac{1}{2}$  Vol. Ammoniak das citronengelbe Salz ohne alle Nebenproducte. — 5) *Osmiumbasen*. Die Oxyde des Osmiums bilden, wie die der übrigen Platinmetalle, Verbindungen, deren basische Eigenschaften von dem Sauerstoffgehalt abhängig sind. *Osmiomonammiakoxyd*,  $\text{NH}_3\text{OsO}_2, \text{HO}$  (identisch mit dem Osmiums sesquioxidammoniak von Berzelius), bildet sich bei der Einwirkung von überschüssigem Ammoniak auf Kalium- oder Ammonium-Osmiumchlorid und wird am leichtesten durch Erwärmen von Ammoniak mit dem gleichen Volum wässriger Osmiumhypersäure erhalten (vgl. oben). Es ist ein

**Osmium.** braunschwarzes geschmackloses Pulver, welches beim Erhitzen unter Funkensprühen verpufft, sich in Aetzkali, weniger in Ammoniak und auch, wiewohl langsam, in Säuren löst. Die kalische Lösung entwickelt beim Sieden Ammoniak und läßt (ammoniakhaltiges) Oxydhydrat fallen; die Lösungen in Säuren sind rothbraun; hinterlassen beim Verdampfen unkrySTALLISIRbares basisches, nur theilweise in Wasser lösliches Salz und geben mit Kali oder Ammoniak einen Niederschlag, der aus der unveränderten Base besteht. Die beim Verdampfen der salzs. Lösung bleibende Chlorverbindung von der wahrscheinlichen Formel  $\text{NH}_4\text{OsCl}_2 + x\text{HO}$  ist eine braunschwarze spröde, in Wasser nur unvollständig lösliche Masse. Bezüglich des von Fremy (1) dargestellten Osmiamid-Chlorammoniums,  $\text{NH}_4\text{OsO}_2, \text{NH}_4\text{Cl}$ , theilt Claus die schon von Gibbs und Genth (2) ausgesprochene Ansicht, daß dasselbe als *Osmiobiammiakchlorür*,  $2 \text{NH}_4\text{Os}, \text{Cl}, 2 \text{HO}$ , zu betrachten sei, sofern seine Eigenschaften denen der entsprechenden Ruthenverbindung (3) sehr nahe stehen. Durch Behandlung mit schwefels. Silberoxyd entsteht aus dieser Chlorverbindung ein schwefels. Salz und aus diesem durch Barytwasser eine äußerst leicht zersetzbare Lösung einer Base, welche Claus für eine Osmiumoxydulbase hält.

(1) Ann. ch. phys. [3] XII, 521; Berzelius' Jahresber. XXV, 208.  
 — (2) Jahresber. f. 1858, 214. — (3) Jahresber. f. 1854, 369; f. 1855, 463; f. 1861, 320.



# Organische Chemie.

Gegenüber anderen Betrachtungsweisen hatte H. Kopp schon früher (1) die Ansicht ausgesprochen, daß für jede chemische Verbindung im Ruhezustande nur eine einzige rationelle Formel und folglich auch nur die Beziehung auf einen Typus zulässig erscheine. Er hatte darauf hingewiesen, daß die Beobachtung der physikalischen Eigenschaften, insbesondere des specifischen Volums, Anhaltspunkte bieten könne, um über den Typus, welchem eine Verbindung zuzuzählen ist, zu entscheiden. — Seine Untersuchungen (2) über die spec. Volume flüssiger Verbindungen hatten, zunächst für stickstoffhaltige Substanzen, ergeben, daß das spec. Volum nicht lediglich von der empirischen, sondern von der rationellen Zusammensetzung abhängig ist, insofern Verbindungen, welche demselben Typus zugehören, bei gleicher empirischer Formel, oder wenn die empirische Formel eine Vertretung von Kohlenstoff in der einen Verbindung durch Wasserstoff in der anderen andeutet, gleiches spec. Volum haben, während dies bei verschiedenen Typen zugehörigen Verbindungen, deren empirische Formeln übrigens in denselben Beziehungen zu einander stehen, nicht stattfindet. Für stickstoff

Allgemeines.  
Beziehungen  
der physika-  
lischen Eigen-  
schaften zur  
rationellen  
Formel.

(1) Jahresber. f. 1856, 428. — (2) Jahresber. f. 1854, 21; f. 1855, 18; f. 1856, 22.

Beziehungen  
der physika-  
lischen Eigen-  
schaften zur  
rationalen  
Formel.

I

freie Verbindungen von den Typen Wasserstoff und Wasser war jedoch, aus Mangel an hierzu geeigneten isomeren Substanzen von kleinem spec. Volum, wie entscheidende Bestimmungen sie erfordern, der Beweis nicht geführt worden. — Durch eine neuere (1), auf Aldehyd und Aethylenoxyd bezügliche Mittheilung desselben Forschers, ist diese Lücke jetzt ausgefüllt. Findet in der Constitution dieser beiden Verbindungen der durch die Formeln  $\begin{matrix} \text{C}_2\text{H}_3\Theta \\ \text{H} \end{matrix}$  } und  $\text{C}_2\text{H}_4\{\Theta$  ausgedrückte Unterschied statt, so können dieselben, nach den früher (2) für das spec. Volum des in Radicalen enthaltenen und des typischen Sauerstoffs bestimmten verschiedenen Werthen, obschon isomer, doch nicht gleiches Atomvolum und folglich (wegen des gleichen Moleculargewichtes) auch nicht gleiches spec. Gew. haben. Das spec. Volum des Aldehyds berechnet sich für  $0^\circ = 54,3$ ; das des Aethylenoxyds  $= 50,6$ , unter der zulässigen Voraussetzung, daß die Zusammenziehung des Aethylenoxyds und des Aldehyds von ihren Siedepunkten an für gleiche Temperaturerniedrigungen gleich ist; es folgt hieraus für das Aldehyd das spec. Gew.  $= \frac{44}{54,3} = 0,810$ ; das des Aethylenoxyds  $= \frac{44}{50,6} = 0,870$ . Nach Bestimmungen von Wurtz, welche Kopp mittheilt, hat sich diese vorausgesehene Verschiedenheit in der That ergeben. Wurtz fand das spec. Gew. des Aldehyds für  $0^\circ = 0,807$ ; das des Aethylenoxyds in zwei Versuchen  $= 0,895$  und  $0,898$ . — Kopp hebt im Anschluß hieran nochmals hervor, daß die Vergleichung der spec. Volume, wenn derselben auch kein ausschließliches Stimmrecht zukomme, doch dazu beitragen kann, den Typus festzustellen, welchem eine Verbindung zuzurechnen ist.

(1) Compt. rend. LVII, 288; Ann. Ch. Pharm. CXXVIII, 193; Bull. soc. chim. V, 548. — (2) Jahresber. f. 1856, 21.

A. Butlerow (1) hat in einer längeren, im Auszug nicht wohl wieder zu gebenden Abhandlung Betrachtungen angestellt über die namentlich von Kekulé und Kolbe versuchten verschiedenen Erklärungsweisen einiger Fälle von Isomerie. Auch bezüglich einer von L. Carius (2) ausgesprochenen Ansicht über die Ursache der Homologie und der Bemerkungen dazu von E. Erlenmeyer (3) verweisen wir auf die Abhandlungen.

Isomerie  
organischer  
Verbindun-  
gen.

J. G. Gentele (4) hat, anschließend an Seine in früheren Jahresberichten erwähnten Mittheilungen, die von Ihm gehegten Ansichten über die Constitution von organischen Säuren, von Alkoholen, Aldehyden und Kohlenwasserstoffen entwickelt. Wir müssen auch hier wieder auf die Abhandlung verweisen.

Constitution  
organischer  
Verbindun-  
gen.

Schlagdenhauffen (5) hat das Verhalten einer Anzahl von Cyanverbindungen gegen den electrischen Strom mit besonderer Rücksicht auf die zuletzt auftretenden Producte untersucht. Verdünnte *Blausäure* wird kaum durch den Strom zersetzt; concentrirte oder mit einem Tropfen Schwefelsäure versetzte Säure zerfällt dagegen in Kohlensäure und in Ammoniak. Ameisensäure bildet sich nicht dabei. *Cyankalium* liefert ebenfalls Kohlensäure und Ammoniak neben ätzendem Kali; cyans. Kali ist nicht nachweisbar. Gegen Ende des Versuchs scheidet sich wenig einer braunen Substanz am negativen Pol ab. *Ferrocyankalium* geht zuerst in Ferridcyankalium über ( $4 \text{ FeCy}_3\text{K}_3 + \text{O}_2 = 2 \text{ Fe}_2\text{Cy}_6\text{K}_3 + 2 \text{ KO}$ ) und dieses zerfällt sodann

Cyan-  
verbin-  
dungen.  
Zersetzung  
von Cyan-  
verbindun-  
gen durch  
Electricität.

(1) Zeitschr. Chem. Pharm. 1863, 500; Chem. Centr. 1864, 385; Bull. soc. chim. VI, 100. — (2) Zeitschr. Chem. Pharm. 1863, 625. — (3) Ebendas. 1863, 627. — (4) J. pr. Chem. LXXXVIII, 15, 87, 399; LXXXIX, 362. — (5) J. pharm. [3] XLIV, 100.



Zersetzung  
von Cyan-  
verbindun-  
gen durch  
Electricität.

in Ferrocyankalium, Berlinerblau, Cyankalium und Cyan. Aus dem Berlinerblau entsteht bei weiterer Einwirkung des Stroms unter Mitwirkung des Wassers Blausäure, Eisenoxyd und Wasserstoff; aus dem Cyan Ammoniak, Kohlensäure und Blausäure. *Nitroprussidnatrium* setzt (in 2procentiger Lösung) bei der Einwirkung eines Stroms von 8 Elementen am positiven Pol zuerst Berlinerblau ab (wahrscheinlich unter gleichzeitiger Bildung einer Ferrocyanverbindung); die sich entwickelnden Gase (Wasserstoff, Sauerstoff und Kohlensäure) enthalten kein Stickoxyd, sofern dieses in Ammoniak übergeht. *Kobaltidcyankalium* verhält sich analog dem Ferridcyankalium; die stark alkalisch werdende Lösung setzt zuerst einen dem Berlinerblau entsprechenden rosenrothen Niederschlag und später erst blaues und schwarzes Kobaltoxyd ab. Eine Lösung von *Berlinerblau* in Oxalsäure entwickelt bei Anwendung von 15 Elementen zuerst viel Gas (Wasserstoff, Sauerstoff und Kohlensäure) und zerfällt dann sehr langsam in Eisenoxyd und Blausäure, wenn die Oxalsäure von Zeit zu Zeit erneuert wird. Lösliches Berlinerblau zeigt unter denselben Umständen ein ähnliches Verhalten. *Cyans. Kali* wird durch 12 Elemente leicht zersetzt unter Bildung von Kohlensäure, Ammoniak und ätzendem Kali. *Cyanurs. Kali* und *Harnstoff* verhalten sich ganz analog. *Cyans. Aethyl* zerfällt in concentrirter wässriger Lösung in Kohlensäure, Ammoniak, Aldehyd und Essigsäure; *Schwefelcyankalium* und *Schwefelcyanäthyl* in Schwefelsäure, schweflige Säure, Blausäure und Schwefel; *Thiosinamin* in dieselben Producte, aber statt des Schwefels setzt sich am negativen Pol eine gelbliche schwefelhaltige organische Verbindung ab.

Blausäure.

Bussy und Buignet (1) schliessen aus vergleichenden Versuchen über die Haltbarkeit der medicinischen,

(1) J. pharm. [3] XLIV, 465; Bull. soc. chim. VI, 274.

nach verschiedenen Methoden bereiteten Blausäure, daß die mittelst Blutlaugensalz und Schwefelsäure gewonnene Säure sich etwas länger unzersetzt halte, als die mit Cyanquecksilber und Salzsäure nach Gay-Lussac dargestellte. Im Lichte trete aber stets nach einer gewissen Zeit die Zersetzung oder eine Neigung zur Zersetzbarkeit ein, welche dann auch im Dunkeln ihren weiteren Verlauf nehme. In einer weiteren Mittheilung (1) zeigen Sie, daß die Verwandtschaft des Quecksilberchlorids zur Blausäure die Ursache ist, warum man bei der Bereitung der wasserfreien Säure nach Gay-Lussac's Verfahren etwa  $\frac{1}{2}$  weniger erhält, als die Theorie verlangt. Setzt man aber dem Cyanquecksilber 1 Aeq. Salmiak zu, so läßt sich mit Leichtigkeit fast die ganze theoretische Menge der Blausäure aus dem Cyanquecksilber durch Salzsäure entwickeln.

Blausäure zerfällt, wie H. Sainte-Claire Deville und Troost (2) beobachtet haben, beim Durchgang durch eine dunkelroth glühende Porcellanröhre unter Abscheidung von etwas Kohle in ein Gemenge von Cyan, Wasserstoff und wenig Stickstoff; die Menge des letzteren nimmt mit steigender Temperatur zu.

C. D. Braun (3) hat das Verhalten des Ferrocyankaliums gegen Chromsäure untersucht. Eine Lösung des ersteren färbt sich auf Zusatz von concentrirtem wässrigem zweifach-chroms. Kali dunkelkaffeebraun, reagirt dann alkalisch und enthält neben Ferridcyankalium und neutralem chroms. Kali eine annähernd der Formel  $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{CrO}_3 + 12\text{H}_2\text{O}$  entsprechende Verbindung von Chromoxyd mit Chromsäure, welche (jedoch nicht frei von Eisen und von etwas wechselnder Zusammensetzung) durch Verdampfen, Lösen des zähen harzartigen Rückstands in

(1) J. pharm. [3] XLV, 269. — (2) In der S. 27 angef. Abhandl. — (3) J. pr. Chem. XC, 356; Chem. Centr. 1864, 499; Bull. soc. chim. VI, 182.

**Ferrocyan-  
kalium.**

heißem Wasser, nochmaliges Verdampfen und Behandeln mit kaltem Wasser abgeschieden werden kann. Die Verbindung ist dunkelschwarz, von muscheligem Bruch und braungelbem Pulver; sie wird durch längere Behandlung mit heißem Wasser, leichter durch Kalilauge, in sich lösende Chromsäure und zurückbleibendes Chromoxyd zerlegt; Salzsäure entwickelt damit Chlor. Das spec. Gew. ist = 1,907 bei 17°,5. Das chroms. Chromoxyd bildet sich auch durch Behandlung von Ferrocyankalium oder Ferrocyanwasserstoff mit freier Chromsäure, oder von Ferrocyanwasserstoff mit neutralem und saurem chroms. Kali. Ein Gemisch von Ferrocyankalium und neutralem chroms. Kali giebt mit Eisenchlorid einen blauen Niederschlag; während in einer Mischung von neutralem chroms. Kali und Ferridcyankalium Eisenchlorür eine braune, aus Chromoxyd, Eisenoxyd und Chromsäure bestehende Fällung erzeugt. In der angesäuerten Lösung des chroms. Salzes und Ferrocyankalium erzeugen Eisenoxydsalze kein Berlinerblau, woraus sich ergibt, daß in einer Eisen und freie Chromsäure enthaltenden Flüssigkeit weder durch Ferridcyankalium Eisenoxydul, noch durch Ferrocyankalium Eisenoxyd nachgewiesen werden kann. Schwefelcyankalium ist in diesem Fall allein anwendbar.

**Ferridcyan-  
wasserstoff.**

Vermischt man, nach A. Schafarik (1), eine kalt gesättigte wässrige Lösung von Ferridcyankalium nach und nach mit 2 bis 3 Vol. rauchender Salzsäure, so scheiden sich nach einiger Zeit braungüne, dünne, lebhaft glänzende Krystallnadeln ab, welche aus reiner *Ferridcyanwasserstoffsäure* bestehen. Nach dem Abgießen der überstehenden Flüssigkeit bringt man die Säure auf einem Ziegelstein über Aetzkalk in den Exsiccator, bis der Geruch nach Salzsäure verschwunden ist. Sie ist leichtlös-

(1) Wien. Acad. Ber. XLVII (2. Abth.), 262; J. pr. Chem. XC, 18; Zeitschr. Chem. Pharm. 1868, 407; Dingt. pol. J. CLXIX, 847; Chem. Centr. 1868, 592; Bull. soc. chim. VI, 31.

lich in Wasser und in Alkohol, unlöslich in Aether und färbt sich, etwas rascher in wässriger Lösung, bläulich unter Entwicklung von Blausäure. — Bei der Bereitung des *Nitroprussidnatriums* verdampft Schafarik das mit kohlens. Natron gesättigte Product der Einwirkung von Salpetersäure auf Blutlaugensalz bis zur beginnenden Krystallisation und vermischt es dann mit 3 bis 4 Vol. 80 procentigen Alkohols. Salpeter und Blutlaugensalz werden hierbei nach mehrstündigem Stehen fast vollständig abgeschieden und das Filtrat liefert fast bis zum letzten Tropfen reines Nitroprussidnatrium.

Z. Roussin (1) empfiehlt die im Lichte unter Abscheidung von Berlinerblau erfolgende Zersetzung des Nitroprussidnatriums als ein Mittel, die Intensität des Lichtes zu messen. Die Menge des Berlinerblaus, welches sich auf einem mit Nitroprussidnatrium getränkten und im Dunkeln getrockneten Papierstreifen erzeuge, stehe in einem einfachen Verhältniss zur Intensität des Lichtes und zur bestrahlten Fläche. Eine auf 1 Th. Nitroprussidnatrium und 1 Th. trockenes Eisenchlorid 5 Th. Wasser enthaltende, im Dunkeln selbst bei 100° unveränderliche, im Sonnenlicht aber schon nach einigen Minuten reichlich Berlinerblau abscheidende Lösung sei hierzu geeigneter, als die nur langsam sich zersetzende des reinen Salzes. Die Menge des gebildeten Berlinerblaus lasse sich bestimmen durch Wägung des abfiltrirten Niederschlags, oder aus der Gewichtszunahme des nach der Bestrahlung ausgewaschenen und wieder getrockneten Papierstreifens, oder endlich aus der Differenz der spec. Gew. der Lösung vor und nach der Bestrahlung.

Erhitzt man, nach H. Hübner u. G. Wehrhane (2),

Cyan-  
phosphor.

(1) J. pharm. [3] XLIV, 480; Rép. chim. appliquée V, 478; Sill. Am. J. [2] XXXVII, 408. — (2) Ann. Ch. Pharm. CXXVIII, 254; Götting. Nachrichten 1863, 189; Chem. Centr. 1864, 189; Bull. soc. chim. VI, 273; Sill. Am. J. [2] XXXVII, 269.

trockenes Cyansilber mit einer Lösung von 1 Mol. Phosphorchlortür in trockenem Chloroform mehrere Stunden in zugeschmolzenen Röhren auf 120 bis 140° und alsdann; nach dem Verdunsten des Chloroforms, im Oelbad auf 160 bis 190° im Kohlensäurestrom, so setzt sich in dem etwas aufwärts gerichteten Retortenhals *Cyanphosphor*,  $\text{PCy}_3$ , in zolllangen weißen Nadeln oder sechseckigen Tafeln ab. Derselbe entzündet sich bei gelindem Erwärmen und verbrennt mit hellem Licht; er ist schmelzbar und verflüchtigt sich etwa bei 190°. Durch Wasser, wässrige Alkalien oder Säuren wird die Verbindung, analog wie die Chloride des Phosphors, unter Bildung von phosphoriger Säure und Blausäure zersetzt.

Cyanharn-  
stoff und  
Dicyanure.

Nach Th. Poensgen (1) setzt sich Harnstoff beim Erhitzen mit Jodcyan entsprechend der Gleichung :



in Cyanharnstoff (Cyancarbamid) und Jodwasserstoff um, in welchem Verhältniß die beiden Körper auch angewendet werden. Zur Darstellung des Cyanharnstoffs erhitzt man 30 Th. Harnstoff mit 70 Th. Jodcyan (erhalten durch Einwirkung von concentrirtem wässrigem Cyankalium auf Jod bis zum Verschwinden des letzteren, Ausziehen mit Aether und Verdunsten der Lösung) zwei Tage auf 140 bis 150°, behandelt dann die Masse mit warmem Wasser und entfernt das ausgeschiedene Jod mit schwefliger Säure. Der (nur etwa  $\frac{1}{6}$  des Harnstoffs betragende) *Cyanharnstoff*,  $\text{C}_4\text{H}_5\text{N}_3\text{O}_2$ , ist ein amorphes, hellgelbes, in Wasser fast unlösliches, in concentrirten Säuren und Alkalien leicht lösliches Pulver, welches durch Säuren auch beim Kochen nicht zersetzt wird, mit Alkalien aber in der Wärme in Kohlensäure und Ammoniak zerfällt. Beim Erhitzen mit

(1) Ann. Ch. Pharm. CXXVIII, 389; im Ausg. Zeitschr. Chem. Pharm. 1864, 170; Bull. soc. chim. VI, 275; Ann. ch. phys. [4] I, 486.

**Barythydrat** und etwas Wasser auf  $130^{\circ}$  entsteht, neben **Ammoniak** und kohlens. Baryt, ein Barytsalz von der Formel  $C_4N_2HBaO_4 + HO$ . — Behandelt man den in warmem Wasser suspendirten Cyanharnstoff mit salpetriger Säure, so bildet sich nach der Gleichung:  $2C_4H_5N_3O_2 + N_2O_6 = 2C_4H_5N_3O_4 + 2HO + N_4$  eine mit der Cyansäure polymere Säure, die *Dicyansäure*. Sie krystallisirt nach dem Verjagen der Salpetersäure aus heißem Wasser in meist hellgelben, harten monoklinometrischen Prismen, bei welchen nach Carius  $\infty P : \infty P$  im klinodiagonalen Hauptschnitt  $79^{\circ}36'$ , im orthodiagonalen  $100^{\circ}10'$ ;  $0P : \infty P$  vorn  $103^{\circ}30'$ , der schiefe Axenwinkel  $= 68^{\circ}20'$  und das Verhältniß der Orthodiagonale zur Klinodiagonale  $= 0,772 : 1$  ist. Die krystallisirte Säure entspricht der Formel  $\begin{matrix} C_4N_2 \\ H_2 \end{matrix} \{ O_4 + 3HO$ ; sie verwittert sehr schnell, löst sich schwer in kaltem, leichter in heißem Wasser und verliert auch beim Kochen unter Wasser das Krystallwasser. Aus Salpetersäure krystallisirt sie unverändert in langen Säulen, aus Salzsäure in grünen, glänzenden, nicht näher untersuchten Flittern. Beim Kochen mit Alkalien zerfällt sie in Kohlensäure und Ammoniak; beim Erhitzen verwandelt sie sich bei derselben Temperatur wie die Cyanursäure in Cyansäure. Die Salze der Dicyansäure sind theils neutral, theils sauer; die der Alkalien sind leicht in Wasser löslich, das leicht zersetzbare Ammoniaksalz ist krystallinisch. Das *Barytsalz*,  $C_4N_2HBaO_4 + HO$ , scheidet sich beim Vermischen des Ammoniaksalzes mit Barytwasser in monoklinometrischen Blättchen aus; dasselbe Salz entsteht auch (wie oben erwähnt) beim Erhitzen von Cyanharnstoff mit Barythydrat. Das *saure* und das *neutrale Silbersalz*,  $C_4N_2HAgO_4$  und  $C_4N_2Ag_2O_4$ , sind weißse amorphe, in Wasser unlösliche Niederschläge. Durch Einwirkung von Jodäthyl entsteht aus dem neutralen Silbersalz ein dickflüssiger, eigenthümlich riechender Aether.

Cyanharn-  
stoff und  
Dicyansäure.

Schwefel-  
cyanverbin-  
dungen.

A. Froehde (1) hat das Verhalten des unterschweifl. Natrons gegen Cyanverbindungen in höherer Temperatur untersucht. Beim Zusammenschmelzen von Cyankalium mit unterschweifl. Natron tritt erst nach der Entwässerung des letzteren Einwirkung ein. Die Masse bräunt sich, indem der grössere Theil des Cyans nach der Gleichung:  $2\text{KCy} + 4(\text{NaO}, \text{S}_2\text{O}_3) = 2\text{NaCyS}_2 + 2(\text{KO}, \text{SO}_3) + \text{NaO}, \text{SO}_3 + \text{NaS}$  in Schwefelcyannatrium übergeht. Da sich anfangs etwas Cyan, zuletzt auch Schwefel verflüchtigt, so erhält man nie die ganze Menge des Cyans als Schwefelcyannatrium; bei zu starkem Erhitzen kann ein Theil des letzteren zerfallen, bei zu schwachem Erhitzen unterschweifl. Natron unzersetzt bleiben. Ferrocyanalkalium bildet beim Schmelzen mit entwässertem unterschweifl. Natron, annähernd nach der Gleichung:  $2\text{FeCy}_3\text{K}_2 + 12(\text{NaO}, \text{S}_2\text{O}_3) = 6\text{NaCyS}_2 + 4(\text{KO}, \text{SO}_3) + 5(\text{NaO}, \text{SO}_3) + \text{NaS} + 2\text{FeS}$ , eine schwarze Masse, welche neben Schwefelcyannatrium schwefelsaure Salze, Schwefelnatrium und Schwefeleisen enthält. Bei zu hoher Temperatur zersetzt sich das Schwefelcyannatrium, bei Ueberschuß von unterschweifl. Natron entweicht Schwefel und bei unzureichender Menge entwickelt sich (aus entstandener Cyansäure) Kohlensäure. Ferridcyanalkalium geht beim Erhitzen mit wasserhaltigem unterschweifl. Natron unter Ausscheidung von Schwefel und Entwicklung von schwefliger Säure in Ferrocyanalkahmetall über, welches erst nach dem Entwässern in Schwefeleisen und Schwefelcyanmetall zerlegt wird. Berlinerblau, Cyansilber, Ferrocyan Silber und Ferrocyan kupfer werden durch schmelzendes unterschweifl. Natron in analoger Weise zersetzt. Zur Darstellung von Schwefelcyannatrium empfiehlt Froehde, 1 Th. Blutlaugensalz mit 3,5 Th. entwässertem

(1) Pogg. Ann. CXIX, 317; Chem. Centr. 1863, 698; Dingl. pol. J. CLXX, 116; im Ausz. Bull. soc. chim. VI, 26; Chem. News VIII, 111, 187.

unterschweflgs. Natron in einer Porcellanschale bis zur Zersetzung der unterschwefligen Säure zu erhitzen und das gebildete Salz in heissem Alkohol oder Wasser zu lösen. Zur Gewinnung von Schwefelcyankalium seien auf 1 Th. entwässertes Blutlaugensalz 3 Th. entwässertes unterschweflgs. Kali anzuwenden.

A. Reinecke (1) hat die Angabe von Morland (2) über die Existenz einer Chromschwefelcyan-Ammoniumbase von der Formel  $\text{Cr}_2(\text{C}_2\text{NS}_2)_3, 2\text{NH}_4\text{O}$  einer näheren Prüfung unterworfen und gefunden, daß beim Zusammenschmelzen von Schwefelcyanammonium mit zweifach-chroms. Kali ein Körper entsteht, der mit der Formel  $4(\text{C}_2\text{NS}_2), \text{N}_2(\text{Cr}_2\text{H}_5), \text{H}, \text{NH}_4$  die Elemente von 4 Aeq. Schwefelcyan, 3 Aeq. Ammonium und 1 Aeq. Wasserstoff enthält; in 2 Aeq. Ammonium sind 3 H durch  $\text{Cr}_2$  vertreten, das dritte Aeq. Ammonium ist durch Metalle ersetzbar. Zur Darstellung dieser Verbindung trägt man in schmelzendes Schwefelcyanammonium unter Umrühren so lange gepulvertes zweifach-chroms. Kali in kleinen Portionen ein, bis die Masse fest geworden ist. Unter starkem Schäumen entweicht dabei Ammoniak. Man behandelt das Product mit heissem Wasser und bringt in die rubinrothe, von einer amorphen Substanz abfiltrirte Lösung Stücke von Salmiak, wo sich die Verbindung  $4(\text{C}_2\text{NS}_2), \text{N}_2(\text{Cr}_2\text{H}_5), \text{H}, \text{NH}_4$  in kleinen glänzenden Schuppen ausscheidet. Dieselbe ist mit rubinrother Farbe in Wasser, Weingeist und Aether löslich und krystallisirt aus Wasser in kleinen Granaten ähnlichen Rhombendodekaëdern. Das Salz zerfällt erst über  $120^\circ$ , beim Glühen bleibt Schwefelchrom und beim Erwärmen mit Wasser entsteht Schwefelcyanammonium, Schwefelcyanchrom und Chromoxyd; mit verdünnten Säuren und Alkalien erfolgt die Zersetzung sehr leicht, mit letzteren

Chrom-  
schwefel-  
cyanverbin-  
dungen.

(1) Ann. Ch. Pharm. CXXVI, 113; im Ausz. Zeitschr. Chem. Pharm. 1868, 271; Chem. Centr. 1868, 826; J. pr. Chem. XC, 218; Bull. soc. chim. V, 404. — (2) Jahresber. f. 1860, 162.



Chrom-  
schwefel-  
cyanverbindungen.

nach der Gleichung :  $4 (C_2NS_2), N_2Cr_2H_{10} + 4 KO = 4 C_2NKS_2 + 3 NH_3 + Cr_2O_3 + HO$ . Für die Bildung des Ammoniumsalzes giebt Reinecke die Gleichung :  $4 [C_2N(NH_4)S_2] + Cr_2O_3 = 4 (C_2NS_2), N_2Cr_2H_{10} + NH_3 + 3 HO$ . — Das *Kaliumsalz*,  $4 (C_2NS_2), N_2(Cr_2H_5), H, K$  (bei  $100^\circ$ ), erhält man durch Behandlung des mit Salmiak gefüllten Ammoniumsalzes mit concentrirter Kalilauge und Umkrystallisiren der ausgeschiedenen Krystalle aus heißem Wasser. Es löst sich in Wasser, Weingeist und Aether mit tief rubinrother Farbe, krystallisirt in rubinrothen Blättchen oder Hexaëdern und zersetzt sich beim Kochen mit Wasser, Säuren und Alkalien ähnlich wie das Ammoniumsalz. Das eben so dargestellte *Natriumsalz*,  $4 (C_2NS_2), N_2(Cr_2H_5), HNa$ , bildet fettglänzende Schuppen. Das durch Fällung mit Quecksilberchlorid als flockiger, rosenrother Niederschlag entstehende *Quecksilbersalz*,  $4 (C_2NS_2), N_2(Cr_2H_5)HHg$ , ist in Wasser und verdünnten Säuren unlöslich, zerfällt über  $150^\circ$  in Schwefelquecksilber und Schwefelchrom und mit Kalilauge gekocht in Ammoniak, Schwefelcyankalium, Quecksilberoxyd und Chromoxyd. Das *Kupfersalz*,  $4 (C_2NS_2), N_2(Cr_2H_5)HCu_2$ , entsteht beim Fälln des Ammoniumsalzes mit schwefliger Säure und Kupfervitriol als feinpulveriger gelber Niederschlag, der sich beim Erhitzen und gegen Kali ähnlich wie das Quecksilbersalz verhält. Mit salpeters. Silber giebt die Lösung des Ammoniumsalzes einen rosenrothen, in Wasser und verdünnten Säuren ganz unlöslichen, mit Bleisalzen einen gelblichrothen, in kochendem Wasser löslichen Niederschlag von unbestimmter Zusammensetzung. Durch Zersetzung des in Wasser vertheilten Quecksilbersalzes mit Schwefelwasserstoff erhält man die freie Säure als tiefrothe, beim Kochen zersetzbare Lösung, die bei niedriger Temperatur zu einer rothen amorphen Masse eintrocknet. Die Lösung reagirt sauer, zersetzt kohlen. Salze und färbt sich mit Eisenchlorid noch dunkler roth.

A. R. Catton (1) macht folgende vorläufige Angaben über synthetische Bildung organischer Säuren. Die wünschenswerthen quantitativen Belege für diese Entdeckungen liegen noch nicht vor. Leitet man unter gleichzeitigem Eintragen von Natrium Kohlensäure in eine Mischung von 9 Th. Alkohol und 1 Th. Wasser, so scheidet sich unter lebhafter Einwirkung Äthylkohlen-  
Natron ab und das neutrale, anfangs klebrige Filtrat hinterläßt beim Verdampfen Milchsäureanhydrid; Kalkmilch erzeugt damit milchs. Kalk. Aus Holzgeist soll in analoger Weise Glycolsäure, aus Fuselöl Leucinsäure, ferner bei gleichzeitiger und längerer Einwirkung von Kohlensäure und Natriumamalgam aus absolutem Alkohol Propionsäure, aus Fuselöl Capronsäure, aus Wasser Ameisensäure, aus Ameisensäure Oxalsäure, aus Oxalsäure Malonsäure und aus Milchsäure Aepfelsäure entstehen. Beim Vermischen von Natriumalkoholat mit Ameisensäurehydrat bilde sich ebenfalls Propionsäure.

Säuren  
und dahin  
Gehöriges.  
Synthese  
organischer  
Säuren.

B. C. Brodie (2) hat im Anschluß an Seine früheren Untersuchungen (3) weitere Mittheilungen über die Hyperoxyde der Radicale organischer Säuren veröffentlicht. Zur Darstellung von *Benzoylhyperoxyd*,  $C_{28}H_{10}O_8$ , vermischt man zwischen Fließpapier (zur Entfernung des anhängenden Wassers) gepresstes Baryumhyperoxydhydrat (4) nach und nach in einem Mörser mit der äqui-

Hyperoxyde  
von Säure-  
radicalen.

(1) Chem. News VIII, 26, 161; Zeitschr. Chem. Pharm. 1863, 552; Chem. Centr. 1864, 869. — (2) Pogg. Ann. CXXI, 872; im Ausz. Lond. R. Soc. Proc. XII, 655; Phil. Mag. [4] XXVII, 469; Ann. ch. phys. [3] LXIX, 508; Bull. soc. chim. VI, 44; Ann. Ch. Pharm. CXXIX, 282. — (3) Jahresber. f. 1858, 241. — (4) Das durch Ueberleiten von Sauerstoff über erhitztem Baryt bereitete Baryumhyperoxyd ist nach Brodie für obige Zwecke nicht verwendbar, sofern es stets viel Actzbaryt enthält. 100 Th. Baryt nehmen dabei (statt 10,4 Th.) kaum mehr als 6 Th. Sauerstoff auf. Auch beim Eintragen einer innigen Mischung von gepulvertem Baryt mit  $\frac{1}{2}$  bis 1 Th. chlors. Kali in einen dunkelroth glühenden Tiegel wird nie mehr Sauerstoff aufgenommen (auf

Hyperoxyde  
von Säure-  
radicalen.

valenten Menge Chlorbenzoyl, bringt die nach einigen Stunden mit Wasser versetzte Mischung auf ein Filter, behandelt sie nach dem Auswaschen des Chlorbaryums mit verdünntem kohlens. Natron zur Entfernung der Benzoësäure und krystallisirt das unter der Luftpumpe getrocknete Product mehrmals aus Schwefelkohlenstoff (der nicht über 35° erhitzt werden darf) um. Man erhält so etwa 88 pC. des angewendeten Chlorbenzoyls an rohem Hyperoxyd. Ueberschuss an Wasser vermindert die Ausbeute; gleichwohl ist die Anwendung von Baryumhyperoxydhydrat wesentlich, da wasserfreies Baryumhyperoxyd auf in Aether gelöstes Chlorbenzoyl oder Benzoësäureanhydrid auch bei 100° ohne Einwirkung ist. Bei einem Ueberschuss von Baryumhyperoxyd wird die Ausbeute ebenfalls geringer, sofern dieses bei Gegenwart von Wasser mit dem Benzoylhyperoxyd nach der Gleichung  $2\text{C}_{14}\text{H}_5\text{O}_2 + \text{O}_4 + \text{Ba}_2\text{O}_4 = 2\text{C}_{14}\text{H}_5\text{BaO}_4 + \text{O}_4$  in benzoës. Baryt und Sauerstoff zerfällt. Das Benzoylhyperoxyd lässt sich in prachtvollen Krystallen von  $\frac{3}{4}$  Zoll Durchmesser erhalten, deren Form von W. H. Miller (1) näher bestimmt worden ist. Sie gehören dem rhombischen System

100 Th. Baryt 5,2 Th.), als zur Bildung eines Baryumsesquioxids erforderlich wäre. Mit Kalk oder Strontian entsteht unter denselben Umständen kein Product, aus welchem eine Spur Wasserstoffhyperoxyd erhalten werden könnte. Zur Darstellung von reinem Baryumhyperoxyd wird das auf einem der oben angegebenen Wege dargestellte rohe Hyperoxyd durch Zerreiben mit Wasser in Hydrat verwandelt, dann allmählig mit sehr verdünnter Salzsäure übersättigt, die filtrirte Lösung zuerst mit einem geringen Ueberschuss an Barytwasser und (nach raschem Abfiltriren des Niederschlags von Thonerde und Eisenoxyd durch Leinwand) mit mehr Barytwasser versetzt, wodurch Baryumhyperoxydhydrat in glänzenden Blättchen gefällt wird. Es ist unlöslich in Wasser und verwandelt sich, zwischen Papier gepresst und unter der Luftpumpe getrocknet, in ein weißes, der Magnesia ähnliches Pulver von wasserfreiem, vollkommen beständigem Baryumhyperoxyd. — (1) Lond. R. Soc. Proc. XII, 394; Phil. Mag. [4] XXVI, 227; Chem. Centr. 1864, 256.

an und bilden Combinationen von  $\infty P . 0 P . P . \check{P} \infty . \frac{1}{2} \check{P} \infty . \frac{1}{2} \bar{P} \infty$ , mit Neigungen von  $\check{P} \infty : 0 P = 146^{\circ}36'$ ;  $\infty P : \infty P = 115^{\circ}41'$ ;  $\frac{1}{2} \bar{P} \infty : \frac{1}{2} \bar{P} \infty = 124^{\circ}39'$ ;  $\frac{1}{2} \check{P} \infty : \frac{1}{2} \check{P} \infty = 143^{\circ}30'$  und  $\check{P} \infty : \check{P} \infty = 113^{\circ}12'$  an der Hauptaxe;  $P : P = 131^{\circ}4'$  an der brachydiagonalen,  $97^{\circ}36'$  an der makrodiagonalen Endkante und  $102^{\circ}11'$  an der Basis. Der Schmelzpunkt des Benzoylhyperoxyds liegt bei  $103^{\circ},5$  (es lassen sich jedoch nur sehr geringe Mengen ohne Zersetzung schmelzen); es löst sich leicht in Aether und Benzol und bei  $15^{\circ}$  in 39,5 Th. Schwefelkohlenstoff. Beim Kochen mit Kalilauge zersetzt es sich unter Entwicklung von Sauerstoff in benzoës. Kali; beim Erhitzen für sich tritt schwache Explosion ein; mit Sand gemengt entwickelt es bei etwa  $85^{\circ}$  Kohlensäure (annähernd 18 pC.), indem eine harzartige Substanz zurückbleibt. *Nitrobenzoylhyperoxyd*,  $C_{28}H_8(NO_4)_2O_8$ , wird aus einer Lösung von Benzoylhyperoxyd in einem grossen Ueberschuss von rauchender Salpetersäure durch Wasser gefällt und bleibt beim Verdunsten seiner Lösung im Schwefelkohlenstoff als hellgelbe flockige, beim Erhitzen mit schwacher Explosion zerfallende Substanz. *Cuminylhyperoxyd*,  $C_{40}H_{32}O_8$ , wird wie die entsprechende Benzoylverbindung erhalten und krystallisirt aus Aether in langen Nadeln, die beim Erhitzen unter Rücklassung einer harzigen Substanz explodiren. *Acetylhyperoxyd*,  $C_8H_8O_8$ , erhält man, wie auch seine Homologen, am besten durch allmähliges Eintragen von 1 Aeq. Baryumhyperoxyd in eine Lösung von Essigsäureanhydrid in reinem Aether, unter Vermeidung einer zu starken Erhitzung des letzteren:  $2 C_8H_8O_6 + Ba_2O_4 = 2 C_4H_8BaO_4 + C_8H_8O_8$ . Die von einem gelatinösen Rückstand abfiltrirte ätherische Lösung hinterlässt bei sorgfältiger, in möglichst niedriger Temperatur ausgeführter Destillation das Acetylhyperoxyd in verhältnissmässig geringer Menge. Es ist nach dem Waschen mit Wasser und verdünntem kohlens. Natron eine dicke klebrige Flüssigkeit, welche sich im Dunkeln einige Zeit (etwa 18 Stunden) unverän-

Hyperoxyde  
von Säure-  
radicalen.

Hyperoxyde  
von Säure-  
radicalen.

der aufbewahren läßt, aber im Sonnenlichte rasch zerfällt. Ein Tröpfchen explodirt, auf einem Uhrglas erhitzt, eben so heftig wie Chlorstickstoff; es bleicht Indiglösung wie Chlor, scheidet aus Jodwasserstoff oder Jodkalium Jod ab, verwandelt Ferrocyankalium in Ferridcyankalium, oxydirt Manganoxydulhydrat augenblicklich, unterscheidet sich aber vom Wasserstoffhyperoxyd dadurch, daß es weder Chromsäure noch Uebermangansäure in saurer Lösung reducirt. Vermischt man in Wasser vertheiltes Acetylhyperoxyd mit Barytwasser, so entsteht sogleich neben essigs. Baryt ein krystallinischer Niederschlag von Baryumhyperoxydhydrat. *Butyrylhyperoxyd*,  $C_{16}H_{14}O_8$ , wird leicht durch vorsichtiges Vermischen von Buttersäureanhydrid mit der äquivalenten Menge von Baryumhyperoxydhydrat (bis ein Tropfen der Mischung nach dem Ansäuern mit Salzsäure sich mit verdünntem zweifach-chroms. Kali schwach blau färbt) und Schütteln der mit wenig Wasser angerührten Masse mit Aether erhalten. Die ätherische, mit verdünnter Salzsäure, kohlens. Natron und zuletzt mit Wasser gewaschene Lösung hinterläßt beim Verdunsten das Butyrylhyperoxyd als öartigen, in Wasser nur wenig löslichen, mit etwas Chlorcalcium zu trocknenden Körper. Es zersetzt sich beim Erhitzen mit schwacher Explosion und wirkt in Wasser vertheilt oxydirend wie die Acetylverbindung. *Valerylhyperoxyd*,  $C_{20}H_{18}O_8$ , wird in ganz analoger Weise dargestellt und ist ein schweres öartiges Liquidum von ähnlichen Eigenschaften wie der vorhergehende Körper. — Die Anhydride zweibasischer Säuren bilden mit Baryumhyperoxyd leicht zersetzbare Verbindungen, die als Barytsalze des Hyperoxyds des zweiatomigen Radicals betrachtet werden können. Vermischt man das Anhydrid der Bernsteinsäure allmählig mit Baryumhyperoxyd und etwas Wasser, so tritt bald eine Entwicklung von Sauerstoff ein und die alkalisch reagirende, keinen bernsteins. Baryt enthaltende, stark oxydirend wirkende Flüssigkeit ist frei von Wasserstoffhyperoxyd, sofern sie Uebermangansäure

nicht entfärbt und mit zweifach-chroms. Kali nicht blau wird (wie dies mit einer Mischung von Bernsteinsäurehydrat und Baryumhyperoxyd der Fall ist). Die Lösung bleicht Indigo, fällt aus essigs. Manganoxydul Manganhyperoxyd, oxydirt Ferrocyankalium, entwickelt mit Salzsäure erhitzt Chlor und zerfällt beim Kochen für sich unter Sauerstoffentwicklung in bernsteins. Baryt. Mit Lactid entsteht eine sich ähnlich verhaltende, jedoch weit leichter zersetzbare Lösung. Beständiger ist die alkalische, kräftig oxydirende Lösung, welche beim Zusammenreiben von Camphersäureanhydrid mit 1 Aeq. Baryumhyperoxyd und Wasser unter guter Abkühlung erhalten wird. Gestützt auf das Verhalten dieser Lösung und auf einige analytische Versuche (durch welche der Sauerstoff mittelst einer titrirten Jodlösung, der Baryt mittelst Schwefelsäure und die beim Kochen entstehende Camphersäure als Bleisalz bestimmt wurden) nimmt Brodie an, daß dieselbe eine nach der Gleichung  $C_{20}H_{14}O_6 + Ba_2O_4 = C_{20}H_{14}O_{10}Ba_2$  entstandene Baryumverbindung des *Camphorylhyperoxyds*,  $C_{20}H_{14}O_{10}Ba_2$  (und nicht ein camphors. Salz des Baryumhyperoxyds) enthalte. Säuren erzeugen nämlich mit der Lösung kein Wasserstoffhyperoxyd und Alkalien kein Baryumhyperoxyd. — Beim Zerreiben von Baryumhyperoxydhydrat mit in Wasser vertheiltem Schwefelkohlenstoff entsteht eine gelbe Lösung, welche beim Stehen, rascher in der Siedehitze in Schwefelbaryum und in kohlens. Baryt zerfällt. Brodie glaubt, daß hierbei eine Verbindung des Baryumhyperoxyds mit Schwefelkohlenstoff entstehe, welche mit Barythydrat nach der Gleichung  $C_2S_4Ba_2O_4 + 2BaHO_2 = C_2Ba_2O_6 + Ba_2S_4 + 2HO$  sich wieder zersetze.

A. W. Hofmann (1) hat das zwischen dem *ameisensa.* Ammoniak und der *Blausäure* stehende *Formamid*, Ammon-  
säure.  
(Formamid.)

(1) Chem. Soc. J. [2] I, 72; Compt. rend. LVI, 328; Instt. 1868, 86; Bull. soc. chim. V, 207; Chem. News VII, 101; Zeitschr. Chem. Pharm. 1868, 154, 160; Chem. Centr. 1868, 528; J. pr. Chem. XCI, 61.

Ameisen-  
säure.  
(Formamid).

$C_2H_3NO_2 = C_2HO_2 \left\{ \begin{smallmatrix} H_2 \\ H_2 \end{smallmatrix} \right\} N$  dargestellt. Man erhält es durch

zweitägiges Erhitzen von mit trockenem Ammoniak gesättigtem Ameisens. Aethyl auf 100°. Bei der Destillation geht zuerst viel Ameisens. Aethyl und dann bei 195° unter theilweiser Zersetzung das Formamid als farblose, in Wasser, Alkohol und Aether leicht lösliche, nicht krystallisirbare Flüssigkeit über. Der zwischen 192° und 195° liegende Siedepunkt ist nicht genau ermittelbar, da das Formamid bei raschem Erhitzen grossentheils in Kohlenoxyd und in Ammoniak zerfällt. Im leeren Raum destillirt es unzersetzt bei 140°. Mit Säuren und Alkalien verwandelt es sich in Ameisensäure und in Ammoniak, mit wasserfreier Phosphorsäure in Blausäure. — Nach M. Berend (1) erhält man das Formamid auch durch Erhitzen einer trockenen Mischung von 2 Th. Ameisens. Ammoniak und 1 Th. Harnstoff auf 140°, bis die nach dem Schmelzen eingetretene Entwicklung von kohlens. Ammoniak beendet ist. Das zurückbleibende Oel ist Formamid, welches durch Destillation im leeren Raum zu reinigen ist. Es mischt sich nur mit alkoholhaltigem, nicht mit reinem Aether. Mit Natrium zersetzt es sich unter Explosion und Feuererscheinung; beim Erhitzen mit Zinknatrium oder Natriumamalgam entwickelt sich der Geruch nach Methylamin und im Rückstand bleiben Cyanverbindungen; in der Kälte entwickelt sich mit Zinknatrium nur Ammoniak, ohne daß Cyan im Rückstand nachweisbar ist. Concentrirte Kalilauge entwickelt schon in der Kälte Ammoniak; mit Alkohol und Salzsäure zerfällt es, analog den anderen Amiden, in Ameisensäureäther und Salmiak.

Eisigsäure.

Neutrales essigs. Ammoniak,  $C_4H_9(NH_4)O_4$ , wie es durch Einleiten von Ammoniak in Eisessig von 1,066 spec. Gew. erhalten wird, schmilzt nach K. Kraut (2) bei 89°

(1) Ann. Ch. Pharm. CXXVIII, 385; Zeitschr. Chem. Pharm. 1864, 118; Bull. soc. chim. VI, 277; J. pharm. [3] XLV, 560. — (2) Arch. Pharm. [2] CXVI, 38.

und verliert über Vitriolöl 9 pC. an Gewicht, indem es in saures Salz überzugehen scheint. Dieses letztere entspricht nach einer Analyse von Uelsmann der Formel  $C_4H_5(NH_4)O_4$ ,  $C_4H_4O_4$  und wird, wie auch Kündig (1) angiebt, durch Destillation des neutralen Salzes zwischen 140 und 150° als farblose Flüssigkeit erhalten, welche in Berührung mit einem Krystall des neutralen oder sauren Salzes sofort zu einer bei 50° schmelzenden Krystallmasse erstarrt.

H. Gal (2) hat das Verhalten der Chlorverbindungen einiger Säureradiale zu Metalloxyden untersucht. Chloracetyl wirkt auf gelöschten und dann geglühten Kalk so heftig ein, daß der Kalk beim Aufgießen einer größeren Menge des Chlorids glühend wird. Bleioxyd wird dagegen von Chloracetyl, selbst bei 100 bis 150°, nur schwach angegriffen. Läßt man 1 Aeq. Chloracetyl auf 1 Aeq. Aetzbaryt in zugeschmolzenen Röhren zuerst bei gewöhnlicher Temperatur, dann in gelinder Wärme auf einander einwirken, so geht bei nachheriger Destillation bei 137° siedendes Essigsäureanhydrid,  $C_2H_3O_3$ , über. (Die entsprechende Bildung von Benzoësäureanhydrid siehe bei diesem.)

Zur Darstellung des Bromacetyls empfiehlt Gal (3) das nachstehende Verfahren: Man läßt in eine 3 Aeq. Eisessig und 2 Aeq. rothen Phosphor enthaltende Retorte durch eine ausgezogene Röhre 6 Aeq. Brom zufließen, wo unter heftiger Einwirkung neben phosphoriger Säure und Bromwasserstoff Bromacetyl entsteht, welches durch Destillation gewonnen wird. Nach der Gleichung:  $3C_4H_4O_4 + 2PBr_3 = 3(C_4H_3O_3, Br) + 3HBr + 2PO_3$  wird die Hälfte

(1) Jahresber. f. 1863, 318. — (2) Compt. rend. LVI, 360; Instit. 1863, 92; Bull. soc. chim. V, 172; Ann. Ch. Pharm. CXXVIII, 126; Zeitschr. Chem. Pharm. 1863, 180; J. pr. Chem. LXXXVIII, 501; Chem. Centr. 1863, 493. — (3) Compt. rend. LVI, 1257; Bull. soc. chim. V, 386; Ann. Ch. Pharm. CXXIX, 53; Zeitschr. Chem. Pharm. 1863, 429; Chem. Centr. 1863, 681.



**Bromacetyl.** des Broms zur Bildung des Bromürs verwendet, während bei der gewöhnlichen Darstellungsmethode mittelst Fünffach-Bromphosphor nach der Gleichung  $C_4H_4O_4 + PBr_5 = PO_2Br_3 + HBr + C_4H_3O_3Br$ , Br nur  $\frac{1}{5}$  des Broms in Bromacetyl übergeht. Aus 240 Grm. Brom, 90 Grm. Eisessig und 33 Grm. Phosphor wurden 140 Grm. bei  $81^\circ$  siedendes Bromacetyl erhalten. Erwärmt man 6 Grm. Bromacetyl mit 8 Grm. Brom im Wasserbad auf  $50$  bis  $60^\circ$  (indem man zur Vermeidung von Explosionen die Röhren von Zeit zu Zeit öffnet), so bildet sich neben Bromwasserstoff schon nach einigen Stunden *Monobromacetylbromür*,  $C_4H_3BrO_3$ , Br, welches man durch Destillation und Aufangen des bei  $151$  bis  $153^\circ$  übergelenden Antheils als gelbliche, beim Schütteln mit Quecksilber farblos werdende Flüssigkeit erhält. Es raucht an der Luft und löst sich langsam in Wasser unter Bildung von Bromwasserstoff und Monobromessigsäure, die beim Stehen des Bromürs an der Luft in schönen Krystallen erhalten werden kann. Mit Alkohol zerfällt das Bromür in Bromwasserstoff und in bei  $159^\circ$  siedendes monobromessigs. Aethyl. — Das mit dem Bromal isomere *Dibromacetylbromür*,  $C_4HBr_2O_3$ , Br, bildet sich bei mehrtägigem Erhitzen von 1 Aeq. Monobromacetylbromür mit 2 Aeq. Brom auf  $150^\circ$  und Destillation des Röhreninhalts. Es ist farblos, raucht an der Luft, siedet bei  $194^\circ$ , löst sich nur langsam in Wasser, bildet an der Luft keine Krystalle, wird durch Kali leicht zersetzt und liefert mit Alkohol zusammengebracht das bei  $194^\circ$  siedende dibromessigs. Aethyl. Erhitzt man das eben beschriebene Bromür mit überschüssigem Brom auf  $200^\circ$ , bis sich kein Bromwasserstoff mehr entwickelt, so erhält man *Tribromacetylbromür*,  $C_4Br_3O_3$ , Br, das durch Destillation bei  $220$  bis  $225^\circ$  rein erhalten wird. Es ist flüssig, raucht an der Luft und geht in Berührung mit Wasser erst nach längerer Zeit in Tribromessigsäure über. Mit Alkohol bildet es das bei  $225^\circ$  siedende tribromessigs. Aethyl. Die aus dem Tribromacetylbromür gewonnenen

Krystalle der *Tribromessigsäure*,  $C_4HBr_3O_4$ , schmelzen bei  $135^\circ$ , sieden bei  $250^\circ$  und liefern mit Kali analoge Zersetzungsproducte wie die Trichloressigsäure, nämlich Ameisens. Salz und Bromoform. Auf der Haut bewirken die beschriebenen Bromüre schmerzhaftige Entzündungen.

Essigs. Aethyl mischt sich nach J. M. Crafts (1) mit Brom unter Wärmeentwicklung und ohne daß bei gewöhnlicher Temperatur eine bromhaltige Verbindung entsteht. Erhitzt man aber 1 Mol. essigs. Aethyl mit 2 Mol. Brom in verschlossener Röhre auf  $150^\circ$ , so verschwindet die Farbe des Broms sogleich, bei  $106^\circ$  erst nach 12 bis 20 Stunden. Es entsteht dabei nur wenig Bromwasserstoff. Destillirt man das Product, so geht bei  $40^\circ$  Bromäthyl, dann wenig Essigsäure und bei etwa  $200^\circ$  krystallinisch erstarrende Bromessigsäure nebst etwas Dibromessigsäure über. Crafts nimmt hiernach an, daß die Einwirkung des Broms auf essigs. Aethyl entsprechend der Gleichung  $C_4H_9(C_4H_9)O_4 + Br_2 = C_4H_9BrO_4 + C_4H_9Br$  verlaufe und daß Essigsäure und Dibromessigsäure secundär in der Art entstanden seien, daß ein Theil des Broms auf Bromessigsäure einwirkte und daß der hierbei neben Dibromessigsäure gebildete Bromwasserstoff einen Theil des essigs. Aethyls in Essigsäure und Bromäthyl verwandelte. In der That verschluckt essigs. Aethyl sein  $1\frac{1}{2}$ -faches Gewicht (mehr als 1 Aeq.) Bromwasserstoffgas und die auf  $100^\circ$  erhitze Lösung zerfällt dann vollständig in Essigsäure und Bromäthyl, analog wie dies Gal für das Essigsäureanhydrid gezeigt hat.

A. Geuther (2) hat das Verhalten des Essigäthers zu Natrium näher untersucht. Er fand, daß der auf ge-

Bromessigsäure.

Essigs. Aethyl und daraus entstehende Körper.

(1) Compt. rend. LVI, 707; Instit. 1863, 139; Bull. soc. chim. V, 117; Ann. Ch. Pharm. CXXIX, 50; Zeitschr. Chem. Pharm. 1863, 231; J. pr. Chem. XCI, 55; Chem. Centr. 1863, 727; Sill. Am. J. [2] XXXVI, 42; Chem. News VIII, 268. — (2) Götting. Anzeigen 1863, 281; Arch. Pharm. [2] CXVI, 97; im Ausz. Chem. Centr. 1864, 230.

Essigs. Aethyl  
und daraus  
entstehende  
Körper.

wöhnlichem Wege dargestellte Essigäther (Siedepunkt  $74^{\circ}$ ) nicht rein ist, sofern derselbe Natrium unter Bildung von essigs. Natron und einer braunen, in Aether löslichen Substanz aufnimmt. Essigäther, der wiederholt über Natrium abdestillirt ist, siedet bei  $72^{\circ},78$  und löst jetzt das Natrium (etwa 12 pC.) im Wasserstoffstrom unter allmäliger Bräunung zu einer dicken, beim Erkalten krystallinisch erstarrenden Masse auf. Letztere enthält, neben brauner färbender Substanz und etwas essigs. Natron, ein nur schwer rein zu erhaltendes, an feuchter Luft und durch Wasser sehr leicht veränderliches und aus einer Mischung von Aether mit wenig absolutem Alkohol in federartigen Nadeln krystallisirendes Natronsalz, dessen Zusammensetzung der Formel  $C_{12}H_9NaO_6$  entspricht. Es entsteht nach der Gleichung:  $2 C_4H_5(C_4H_5)O_4 + 2 Na = C_4H_5NaO_2 + C_{12}H_9NaO_6 + H_2$ . G e u t h e r nennt diese Natriumverbindung der von Ihm dafür aufgestellten rationellen Formel  $\begin{matrix} C_2H_2, C_2O_2 \\ C_2H_2, C_2O_2 \end{matrix} \left\{ \begin{matrix} NaO \\ HO, C_4H_4 \end{matrix} \right.$  entsprechend, *Dimethylencarbonäthyl-äthernatron*. Bei zweitägigem Erhitzen mit 1,6 Th. Jodäthyl zerfällt sie nach der Gleichung  $C_{12}H_9NaO_6 + C_4H_5J = NaJ + C_{16}H_{14}O_6$  in Jodnatrium und *Dimethylencarbonäthyl-äther*,  $\begin{matrix} C_2H_2, C_2O_2 \\ C_2H_2, C_2O_2 \end{matrix} \left\{ \begin{matrix} HO, C_4H_4 \\ HO, C_4H_4 \end{matrix} \right.$ , eine eigenthümlich ätherartig riechende, etwas in Wasser lösliche und durch Alkalien nicht zersetzbare Flüssigkeit von dem Siedepunkt  $195$  bis  $196^{\circ}$  (corr.  $198^{\circ}$ ) und dem spec. Gew. 0,998 bei  $12^{\circ}$ . Mit Jodmethyl entsteht in derselben Weise der *Dimethylencarbonmethylenäther*,  $C_{14}H_{12}O_6$ , als bei  $183^{\circ}$  (corr.  $186^{\circ},8$ ) siedende farblose Flüssigkeit. Durch Einwirkung von wässerigem Ammoniak auf Dimethylencarbonäthyl-äther entstehen nach der Gleichung  $2 C_{16}H_{14}O_6 + 2 NH_3 = C_{16}H_{15}NO_4 + C_{12}H_{11}NO_4 + C_4H_5O_2 + 2 HO$ , neben Alkohol zwei krystallisirbare Verbindungen. Die eine, in Wasser unlösliche,  $C_{16}H_{15}NO_4$ , riecht pfeffermünzartig, löst sich leicht in Alkohol und Aether und krystallisirt in

monoklinometrischen Tafeln, welche bei  $59^{\circ},5$  schmelzen und bei  $53^{\circ}$  erstarren. Sie läßt sich betrachten als das Diäthylamid einer Diacetsäure, oder als das Aethylamid einer Aethyldiacetsäure, oder endlich als das Amid einer Diäthylacetsäure. Die andere in Wasser lösliche Verbindung,  $C_{12}H_{11}NO_4$ , ist geruchlos, löslich in Alkohol und Aether; sie schmilzt bei  $90^{\circ}$  und sublimirt bei  $100^{\circ}$  in langen verfilzten Nadeln. Sie kann als das Aethylamid einer Diacetsäure oder als das Amid einer Aethyldiacetsäure betrachtet werden. Beim Erhitzen der Natriumverbindung,  $C_{12}H_9NaO_6$ , im Kohlensäurestrom auf 100 bis  $200^{\circ}$  bildet sich, neben wenig Essigäther, eine farblose, bei 175 bis  $177^{\circ}$  (corr.  $180^{\circ},8$ ) siedende neutrale, obstartig riechende Flüssigkeit, welche von G e u t h e r mit der Formel  $C_{12}H_{10}O_6$  =  $\begin{matrix} C_2H_2, C_2O_2 \\ C_2H_2, C_2O_2 \end{matrix} \begin{matrix} HO \\ HO \end{matrix}, C_4H_4$ , als *Dimethylencarbonsäureäthyläther* bezeichnet wird. Sie löst sich theilweise in Wasser und die sauer reagirende Lösung färbt sich mit Eisenchlorid dunkel violett. Der Rückstand, aus welchem die vorstehende Verbindung abdestillirt ist, enthält einen färbenden, in Aether löslichen Körper, kohlen. Natron und das Natronsalz einer neuen, sehr leicht in Aether löslichen, schmelzbaren, leicht in Nadeln sublimirbaren Säure. Durch Einwirkung von salzs. Gas auf die Natriumverbindung  $C_{12}H_9NaO_6$  entstehen dieselben Producte wie beim Erhitzen für sich.

Essigs. Aethyl  
und daraus  
entstehende  
Körper.

W. M o r k o w n i k o f f (1) hat das von S t r e c k e r (2) dargestellte *Quecksilberacetamid*,  $C_4H_4HgNO_2$ , näher beschrieben. Krystallinisches Acetamid verflüssigt sich mit feuchtem Quecksilberoxyd unter Temperaturerniedrigung; die mit einem geringen Ueberschuß an Oxyd erwärmte wässrige Lösung liefert weiße Krystallkrusten, welche aus Weingeist in gut ausgebildeten (von W a g n e r be-

Quecksilber-  
acetamid.

(1) Zeitschr. Chem. Pharm. 1863, 534; Chem. Centr. 1864, 415. —  
(2) Jahresber. f. 1857, 341.

schriebenen) Krystallen anschliessen. Dieselben schmelzen bei etwa  $195^{\circ}$  und zersetzen sich in höherer Temperatur unter Sublimation von Acetamid. Aus der wässerigen Lösung wird nur durch Schwefelammonium, nicht durch Schwefelwasserstoff Schwefelquecksilber gefällt. Weinsäure erzeugt einen voluminösen, im Ueberschuss der Säure leicht löslichen Niederschlag. Beim Erhitzen mit Jodäthyl auf  $100^{\circ}$  entsteht aus dem Quecksilberacetamid eine nicht flüchtige, in Wasser unlösliche, alkalisch reagirende Flüssigkeit, welche mit Alkalien eine flüchtige Base (Aethylamin?) entwickelt und beim Erhitzen unter Abscheidung von Jodquecksilber zerfällt. Bei der Behandlung mit Zink und Schwefelsäure scheint das Acetamid keine Zersetzung zu erleiden, mit Natriumamalgam zerfällt es, ohne Bildung von Aldehyd, in Ammoniak und Essigsäure.

Aldehyd.

Reiner Aldehyd zerfällt, nach Berthelot (1), bei 100 stündigem Erhitzen auf  $160^{\circ}$  ohne Bildung eines Gases in Wasser und in ein harzartiges Product, dessen Zusammensetzung einem Gemenge von polymeren Kohlenwasserstoffen  $n(C_4H_2)$  entspricht, die analog oder identisch sind mit den durch Einwirkung von Chlorzink auf Alkohol oder Glycol entstehenden. Gleichzeitig bildet sich eine kleine Menge Alkohol und eine Säure (wahrscheinlich Essigsäure) nach der Gleichung:  $2 C_4H_4O_2 + 2 HO = C_4H_6O_2 + C_4H_4O_4$ .

Leitet man, nach Berthelot und Péan de Saint-Gilles (2), Cyangas in rohen Aldehyd, wie er durch Einwirkung von chroms. Kali und Schwefelsäure auf Alkohol erhalten wird, so entsteht ein reichlicher, dem Oxamid

(1) Compt. rend. LVI, 708; Ann. ch. phys. [3] LXVIII, 368; Bull. soc. chim. V, 568; Ann. Ch. Pharm. CXXVIII, 256; Zeitschr. Chem. Pharm. 1868, 320; J. pr. Chem. XC, 58; Chem. Centr. 1868, 671. — (2) Ann. ch. phys. [4] I, 382; Compt. rend. LVI, 1170; Instit. 1868, 204; Bull. soc. chim. V, 502; Zeitschr. Chem. Pharm. 1868, 433; Ann. Ch. Pharm. CXXVIII, 338; Chem. Centr. 1868, 964.

ähnlicher Niederschlag, dessen Zusammensetzung der Formel  $C_{12}H_{10}N_4O_8$  entspricht. Seine Bildung erfolgt demnach nach der Gleichung:  $4 C_2N + C_4H_4O_2 + 6 HO = C_{12}H_{10}N_4O_8$ . Derselbe ist wahrscheinlich eine Verbindung von Aldehyd mit Oxamid minus Wasser ( $C_4H_4O_2 + 2 C_4H_4N_2O_4 - 2 HO$ ), analog denjenigen, wie sie aus Aldehyd einerseits mit Alkohol (Acetal), anderseits mit Säuren entstehen.

Aldehyd.

Bei der Einwirkung von wässerigem Aethylamin auf krystallisirtes übermangans. Kali entwickelt sich nach E. Carstanjen (1) ein Gas, aus welchem sich bei guter Abkühlung eine ziemliche Menge Acetylaldehyd verdichten läßt. Methylamin liefert unter denselben Umständen ein Gas, welches wie das aus Aethylamin ammoniakalische Silberlösung reducirt, aber außer nach Aldehyd auch nach Ozon riecht.

Lorin (2) hat gezeigt, daß Aldehyd und Aceton durch Einwirkung von Zink und Ammoniak in die entsprechenden Alkohole (Aethyl- und Propyl-Alkohol) umgewandelt werden können. Eine Lösung von Aldehydammoniak in wässerigem Ammoniak entwickelt mit Zink unter geringem Druck schon bei 30 bis 40° Wasserstoff. Die hierbei gebildete Alkoholmenge beträgt indessen nur etwa  $\frac{1}{16}$  des angewendeten Aldehyds oder Acetons; ein Theil des Aldehyds verwandelt sich hierbei in eine Aminbase. Nitrobenzol wird unter denselben Umständen in Anilin übergeführt.

E. Linnemann (3) hat nachgewiesen, daß sich Aceton in Acrolein und Propionsäure; Acrolein in Pro-

Aceton.

(1) J. pr. Chem. LXXXIX, 486; Bull. soc. chim. V, 616; J. pharm. [3] XLV, 100. — (2) Compt. rend. LVI, 845; Bull. soc. chim. V, 616; Ann. Ch. Pharm. CXXVIII, 355; Zeitschr. Chem. Pharm. 1863, 315; J. pr. Chem. XC, 57; Chem. Centr. 1863, 863. — (3) Ann. Ch. Pharm. CXXV, 307; im Ausz. Zeitschr. Ch. Pharm. 1863, 244; J. pr. Chem. LXXXIX, 177; Chem. Centr. 1863, 675; Bull. soc. chim. V, 476; Ann. ch. phys. [3] LXVIII, 497.

Aceton. pylalkohol; und Acrylsäure in Propionsäure überführen lassen. — 1 Mol. Brom wird von 1 Mol. Aceton unter Zischen und starker Erwärmung aufgenommen; bei Verbindung größerer Mengen muß das gut abgekühlte Brom tropfenweise dem ebenfalls abgekühlten Aceton zugefügt werden. Gegen Ende der Operation und auch bei raschem Zugießen des Broms entwickelt sich etwas Bromwasserstoff. Wenn, wie dies bisweilen eintritt, das Aceton sich nicht sogleich verbindet, so genügt es, um die Verbindung einzuleiten, dem Gemenge etwas von dem Product der rascheren Einwirkung zuzufügen. Das so erhaltene *Bromaceton*,  $C_3H_5O_2, Br_2$ , ist sehr wenig beständig, dickflüssig und schwerer als Wasser. Schon bei mittlerer Temperatur zersetzt es sich, wird braun und entwickelt neben Bromwasserstoff den Geruch des Acroleins. Je nachdem aus dem Bromaceton 1 oder 2 Mol. Bromwasserstoff austreten, können hierbei Brompropionyl,  $C_3H_5O_2, Br$ ; Epibromhydrin,  $C_3H_5Br, O_2$ ; bromwasserstoffs. Acrolein,  $C_3H_4, HBr$  und Acrolein entstehen, und es finden sich auch alle diese Körper unter den Zersetzungsproducten. Bei wiederholter Destillation des Bromacetons über Aetzkali erhält man ein Gemenge von Aceton und Epibromhydrin, bei der Destillation über Bleioxyd ein solches von Aceton und Acrolein. Bringt man Bromaceton, Wasser und überschüssiges Silberoxyd zusammen, so entsteht neben Bromsilber Acrylsäure, oder, als Zersetzungsproducte derselben, Ameisensäure und Essigsäure. Aus der Mutterlauge des hierbei gewonnenen ameisens. Blei's krystallisirte ein der Formel  $3 C_4H_3PbO_4 + C_2HPbO_4 + 4 HO$  entsprechendes Doppelsalz. Bei vorsichtigem Zusatz von Silberoxyd zu dem mit Wasser übergossenen Bromaceton bildet sich neben Propionsäure und Bromsilber eine kleine Menge eines in Aether löslichen und daraus in farblosen Nadeln krystallisirenden Körpers, welcher sich wie bromwasserstoffs. Acrolein verhält. — Läßt man eine wässrige Lösung von Acrolein (das Product der Destillation von

Glycerin mit saurem schwefels. Kali) zu etwa dem gleichen Vol. gut abgekühlten und mit Quecksilber verdünnten Natriumamalgam fliessen, so verschwindet ohne Gasentwicklung der Geruch des Acroleins. Lässt man die alkalische Flüssigkeit von Neuem 24 Stunden mit Natriumamalgam in Berührung und destillirt alsdann, so erhält man aus dem ersten Drittel des nochmals mit dem Amalgam behandelten Destillats eine auf Wasser schwimmende Flüssigkeit, von welcher ein Theil bei 87 bis 88°, ein anderer bei 96 bis 98° siedet. Beide haben die Zusammensetzung des Propylalkohols,  $C_3H_7O$ , aber ersterer zeigt den Siedepunkt des von Friedel aus Aceton erhaltenen, letzterer annähernd den Siedepunkt des durch Gährung entstandenen Propylalkohols. Linnemann vermuthet, daß als Zwischenglied Allylalkohol sich bilde, sofern bei der ersten Einwirkung des Amalgams der Geruch nach Allylalkohol bemerkbar wird. — Eine wässrige Lösung von *Acrylsäure*, wie man sie nach Claus (1) durch Behandlung von Acrolein mit Silberoxyd erhält, verwandelt sich durch directe Aufnahme von Wasserstoff in Propionsäure.

Nach einer vorläufigen Notiz von Th. Harnitz-Harnitzky (2) bilden sich durch Einwirkung von Jodwasserstoff auf Aceton Jodpropylen oder ein damit isomeres Jodür; durch Jodphosphor ein festes neben zwei flüssigen Jodüren; durch Bromwasserstoff dagegen nur isomere Modificationen des Acetons. Beim Durchleiten von Acetondämpfen durch ein glühendes, mit Bimsstein gefülltes Porcellanrohr entstehen Producte, welche sich mit Brom zu festen und flüssigen Bromüren vereinigen.

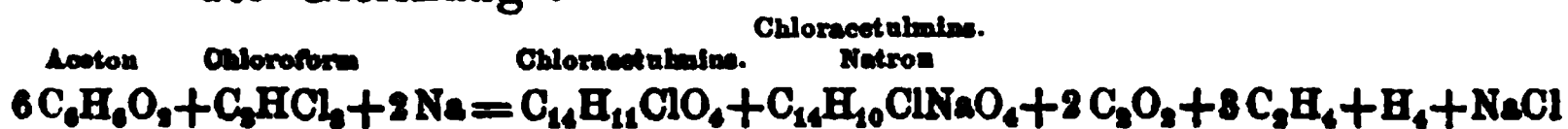
E. Hardy (3) hat, im Anschluß an Seine frühere

(1) Jahresber. f. 1862, 246. — (2) Zeitschr. Chem. Pharm. 1868, 416. — (3) Compt. rend. LVI, 874; Instit. 1868, 187; Bull. soc. chim. V, 339; Ann. ch. phys. [3] LXIX, 291; Zeitschr. Chem. Pharm. 1868, 336; J. pr. Chem. LXXXIX, 447; Chem. Centr. 1868, 750.

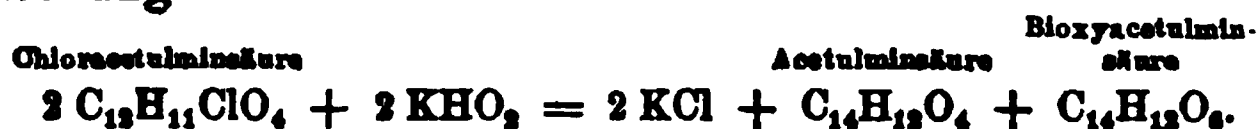


Acetulminsäure.

Mittheilung (1), auch die durch Einwirkung von Natrium auf ein Gemenge von Chloroform und Aceton entstehenden Producte beschrieben. Es entwickelt sich dabei Wasserstoff, Sumpfgas und Kohlenoxyd und neben Kochsalz scheiden sich braune, unkrystallisirbare Substanzen ab, welche beim Verdampfen der alkoholischen Lösung als glänzend schwarze Masse zurückbleiben. Der in Aether lösliche Theil der letzteren ist braun, klebrig und besteht hauptsächlich aus *Chloracetulminsäure*, der in Aether unlösliche Theil ist das Natronsalz derselben, deren Bildung der Gleichung :



entsprechen soll. Die Chloracetulminsäure existirt in zwei Modificationen, von welchen die eine löslich in Alkohol und Aether, die andere löslich in Alkohol und unlöslich in Aether ist. Mit Kali gekocht zerfallen diese Säuren in *Acetulminsäure* und in *Bioxyacetulminsäure* nach der Gleichung :



Beide Säuren scheiden sich auf Zusatz von Schwefelsäure als voluminöse Niederschläge ab. Die Acetulminsäure ist ein braunes, in Aether lösliches Pulver, in welchem 1, 2 oder 3 Atom Wasserstoff durch Chlor, Brom oder Untersalpetersäure ersetzt werden können; die Bioxyacetulminsäure ist unlöslich in Aether, aber löslich in Alkohol und tauscht nur 1 Atom Wasserstoff gegen Metalle, gegen Brom und Untersalpetersäure aus. Durch Behandlung der *Bioxybromacetulminsäure*,  $\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{BrO}_8$ , mit Kali bildet sich die nicht näher beschriebene *Trioxyacetulminsäure*,  $\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{O}_{10}$ .

Buttersäure.

Vermischt man, nach J. Nicklès (2), Chlorbaryum

(1) Jahresber. f. 1862, 888. — (2) Compt. rend. LVI, 888; Instit. 1862, 67; Bull. soc. chim. V, 256; J. pharm. [3] XLIII, 854; Zeitschr. Chem. Pharm. 1862, 199; J. pr. Chem. XC, 305; Chem. Centr. 1862, 823; vgl. Jahresber. f. 1855, 507.

mit einer mäßig concentrirten Lösung von butteressigs. Buttersäure. Blei, so scheidet sich ein Salz ab, für welches Er die Formel  $\text{PbCl}, \text{BaCl} + 3(\text{C}_6\text{H}_5\text{PbO}_4, \text{C}_6\text{H}_5\text{BaO}_4, \text{HO})$  aufstellt. Dasselbe bildet quadratische Prismen  $\infty P$  mit  $\infty P\infty$  und  $0P$ ;  $P : 0P = 132^\circ$ . — Ein essigs. Salz von der Formel  $\text{PbCl}, \text{NaCl} + 2\text{C}_4\text{H}_3\text{PbO}_4 + \text{C}_4\text{H}_3\text{NaO}_4 + 2\text{HO}$  bilde sich beim Eintragen von Chlornatrium in eine heiße concentrirte Lösung von Bleizucker und Stehenlassen der vom anfänglich gebildeten Chlorblei getrennten Mutterlauge. Dieses Salz wird durch Wasser und Säuren zersetzt, läßt sich aber aus der Mutterlauge wie aus gesättigter Kochsalzlösung umkrystallisiren. Die Form ist ein schiefes rhombisches Prisma  $\pm \infty P$  von  $118^\circ,5$ , welches mit  $0P$  Winkel von  $107$  und  $117^\circ$  bildet. L. Carius (1) betrachtet die beschriebenen Salze für Gemenge und nicht für wirkliche Verbindungen; Nicklès (2) hält dieselben aber als wohlcharacterisirte Verbindungen aufrecht.

A. C. Oudemans jun. (3) hat im Anschluß an Seine frühere Mittheilung (4), wonach die festen fetten Säuren Flüchtige fette Säuren der Cocosbutter. der Cocosbutter hauptsächlich aus Laurinsäure nebst wenig Palmitin- und Myristinsäure bestehen, auch die flüchtigen Säuren dieses Fettes untersucht, mit demselben Resultat wie Görg ey (5). Er fand keine Buttersäure, wohl aber Capronsäure (etwa  $\frac{1}{5}$  pC.), Caprinsäure ( $\frac{2}{5}$  pC.) und Caprylsäure ( $3\frac{1}{3}$  pC.).

A. C. Oudemans jun. (6) hat ferner die Salze der Laurinsäure. Laurinsäure näher untersucht. Die neutralen Salze der

(1) Compt. rend. LVI, 595; J. pr. Chem. XC, 307; Chem. Centr. 1863, 824. — (2) Compt. rend. LVI, 796; Instit. 1863, 194; Bull. soc. chim. V, 356. — (3) Scheik. Onderz. III. deel, tweede stuk, Onderz. 117; J. pr. Chem. LXXXIX, 201; Chem. Centr. 1863, 768; Bull. soc. chim. V, 570. — (4) Jahresber. f. 1860, 322. — (5) Jahresber. f. 1847 u. 1848, 560. — (6) Scheik. Onderz. III. deel, tweede stuk, Onderz. 123; J. pr. Chem. LXXXIX, 206; Chem. Centr. 1863, 737; Bull. soc. chim. V, 568.

**Laurinsäure.** Alkalien erhält man durch Eindampfen der Säure mit überschüssigem kohlens. Alkali, Erschöpfen des bei 120° getrockneten Rückstandes mit siedendem absoluten Alkohol und Abpressen der beim Erkalten sich abscheidenden Gallerte. Die meisten übrigen Salze erhält man durch Fällung des Alkalisalzes mit dem entsprechenden Metallsalz. Saure Salze der Alkalien von der Formel  $C_{24}H_{23}MO_4 + C_{24}H_{24}O_4$  entstehen beim Erwärmen des neutralen Salzes mit 1 Aeq. Säure unter Zusatz von wässrigem Alkohol als weisse, verfilzte Krystallmasse; das saure Ammoniaksalz bildet sich leichter beim Sieden der weingeistigen Lösung des neutralen Salzes, bis zum Verschwinden des Ammoniakgeruchs. Die Alkalisalze schmelzen noch nicht bei 120°, die Salze der Magnesia und der damit isomorphen Basen erweichen schon bei 75°. Das Kalisalz,  $C_{24}H_{23}KO_4$ , ist amorph, bildet mit wenig Wasser eine Gallerte und löst sich in mehr Wasser völlig auf; 100 Th. absoluter Alkohol lösen beim Siedepunkt 38 Th., bei 15° 4,5 Th. des Salzes. Von dem krystallinischen sauren Kalisalz nehmen 100 Th. Alkohol in der Siedehitze 400 Th., bei 15° nur 1,5 Th. auf. Das bisweilen krystallinische Natronsalz,  $C_{24}H_{23}NaO_4$ , wird wie das Kalisalz durch viel Wasser zersetzt; 100 Th. absoluter Alkohol lösen in der Siedehitze 14,5 Th., bei 15° nur 2,5 Th. Von dem sauren Natronsalz lösen 100 Th. Alkohol bei 15° etwa 2 Th., in der Siedehitze weit mehr; von dem sauren Ammoniaksalz,  $C_{24}H_{23}(NH_4)O_4 + C_{24}H_{24}O_4$ , lösen 100 Th. Alkohol bei 15° 6 Th., in der Siedehitze ist es ebenfalls weit löslicher. Die Löslichkeitsverhältnisse der weiteren von Oudemans untersuchten laurins. Salze ergeben sich aus nachstehenden Zahlen. Es lösen sich danach in 1000000 Th.:

	<i>Alkohol</i>		<i>Wasser</i>		<i>Laurinsäure.</i>
	beim Siedep.	bei 15°	beim Siedep.	bei 15°	
Laurins. Baryt					
$C_{24}H_{48}BaO_4$ . . . .	1009	187	698	54	
Laurins. Strontian					
$C_{24}H_{48}SrO_4 + HO$ . . .	3590	598	360	272	
Laurins. Kalk					
$C_{24}H_{48}CaO_4 + HO$ . . .	22020	719	547	89	
Laurins. Magnesia					
$C_{24}H_{48}MgO_4 + 3 HO$ . . .	126000	15250	411	280	
Laurins. Zink					
$C_{24}H_{48}ZnO_4 + HO (?)$ . .	8780	134	189	108	
Laurins. Manganoxydul					
$C_{24}H_{48}MnO_4 + x HO$ . . .	3820	481	401	11	
Laurins. Nickeloxydul,					
$C_{24}H_{48}NiO_4 + HO$ (oder 3 HO)	6680	640	390	197	
Laurins. Kobaltoxydul,					
$C_{24}H_{48}CoO_4 + HO$ . . .	18010	174	376	72	
Laurins. Kupferoxyd,					
$C_{24}H_{48}CuO_4$ . . . .	6580	775	29	28	
Laurins. Bleioxyd,					
$C_{24}H_{48}PbO_4$ . . . .	2350	47	11	—	
Laurins. Silberoxyd,					
$C_{24}H_{48}AgO_4$ . . . .	824	323	405	1	

Wie A. C. Oudemans früher (1) gezeigt hat, enthält das Mohnöl eine flüssige, wahrscheinlich mit der Leinölsäure identische Säure von der Formel  $C_{32}H_{64}O_4$ . Derselbe (2) hat jetzt dargethan, daß die festen Fettsäuren des Mohnöls nur aus Palmitinsäure (Schmelzpunkt 62°) und aus Stearinsäure (Schmelzpunkt 69°) bestehen. Myristinsäure und Laurinsäure waren nicht aufzufinden.

Säuren des  
Mohnöls.

In der in den Früchten von *Bassia Parkii* enthaltenen Shea-Butter, in welcher Thomson und Wood (3) früher Margarinsäure (Schmelzpunkt 61°) nachwiesen, fand A. C. Oudemans (4), neben 29,7 pC. Oelsäure, 70,3 pC. Stea-

Säuren der  
Shea-Butter.

(1) Jahresber. f. 1858, 304. — (2) Scheik. Onderz. III. deel, tweede stuk, Onderz. 142; J. pr. Chem. LXXXIX, 218; Chem. Centr. 1863, 784; Bull. soc. chim. V, 570. — (3) Jahresber. f. 1849, 344. — (4) Scheik. Onderz. III. deel, tweede stuk, Onderz. 138; J. pr. Chem. LXXXIX, 215; Chem. Centr. 1863, 799; Bull. soc. chim. V, 570.

rinsäure (Schmelzpunkt  $69^{\circ}$ ), ohne Beimengung von Palmitinsäure oder einer anderen fetten Säure von niedrigerem Moleculargewicht.

Stearinsäure.

Ein Gemenge von Stearinsäure, Brom und Wasser bildet nach A. C. Oudemans (1) beim Erhitzen in einer zugeschmolzenen Röhre auf  $130$  bis  $140^{\circ}$  (bei  $100^{\circ}$  erfolgt kaum eine Einwirkung und über  $140^{\circ}$  tritt tiefer greifende Zersetzung ein) ein gelbes, beim Erkalten krystallinisch erstarrendes Oel, welches auch bei überschüssigem Brom neben Bromstearinsäure und Dibromstearinsäure noch unveränderte Stearinsäure enthält. Zu ihrer Trennung löst man das Product der Einwirkung von 4 Th. Brom auf 7 Th. Säure in 20 Th. warmem Alkohol auf und kühlt unter Umrühren die Lösung unter  $0^{\circ}$  ab. Die hierbei abgeschiedene Stearinsäure wird abgepresst, das mit dem gleichen Volum Wasser gemischte Filtrat mit einem Ueberschuß von krystallisirtem kohlens. Natron versetzt, zur Trockne verdampft und der Rückstand mit 80procentigem Alkohol in der Siedehitze erschöpft. Beim Erkalten setzt sich bromstearins. Natron,  $C_{36}H_{34}BrNaO_4$ , in Krystallen ab, welche durch wiederholtes Lösen in Alkohol zu reinigen sind. Die letzte Mutterlauge enthält eine reichliche Menge eines unkrystallisirbaren Salzes, wahrscheinlich dibromstearins. Natron. Die aus dem reinen Natronsalz mittelst verdünnter Schwefelsäure abgeschiedene *Bromstearinsäure* ist unlöslich in Wasser, sehr leicht löslich in Alkohol und Aether und nicht krystallinisch; sie schmilzt bei  $41^{\circ}$ , hat bei  $20^{\circ}$  das spec. Gew. 1,0653 und bildet mit Alkalien seifenartige, aber aus Alkohol nicht gallertartig, sondern krystallinisch sich abscheidende Salze; das Kalisalz ist in Wasser leichter löslich als das Natronsalz. — Mit einem Ueberschuß von wässerigem Alkali erhitzt zersetzt sich die Bromstearinsäure nur äußerst langsam; er-

(1) Scheik. Onderz. III. deel, tweede stuk, Onderz. 188; J. pr. Chem. LXXXIX, 198; Chem. Centr. 1868, 741; Bull. soc. chim. V, 569.

hitzt man aber bromstearins. Silber mit Wasser zum Sieden, so scheidet sich neben Bromsilber ein öartiger Körper ab, welcher durch Lösen in Alkohol, Verdampfen mit Wasser und Destillation für sich gereinigt wird. Das mittlere farblose Destillat gab bei der Analyse der Formel  $C_{36}H_{54}O_4$  entsprechende Resultate, woraus *Oudemans* schließt, daß das bromstearins. Silber ohne Wasseraufnahme in Bromsilber und in eine der Elaïdinsäure sehr ähnliche aber nicht damit identische Säure zerfalle. Die neue Säure schmilzt bei  $35^\circ$  (Elaïdinsäure bei  $45^\circ$ ); sie ist leichter löslich in Alkohol als diese, unkristallisirbar und besitzt auch nach sorgfältiger Reinigung einen eigenthümlichen schwachen Geruch. Mit Alkalien bildet sie wahre Seifen.

*R. Otto* (1) bestätigt für die von *Darby* (2) aus dem Erucasäure. fetten Oel des weissen Senfsamens abgeschiedene, nach *Städeler* (3) mit *Webster's* Brassinsäure identische Erucasäure, die von *Darby* gefundene Formel  $C_{44}H_{82}O_4$  und den Schmelzpunkt  $33$  bis  $34^\circ$ . *Otto* stellte indessen die Säure aus dem in Aether löslichen Theil, *Darby* aus dem in Aether ungelösten Theil der Bleiverbindung dar. Sie krystallisirt nach *Otto* in dünnen, weissen, oft zolllangen Nadeln, nimmt an der Luft einen ranciden Geruch an, wird durch salpetrige Säure nicht verändert und entwickelt beim Schmelzen mit Kalihydrat Wasserstoff, ohne daß sich, wie es scheint, Essigsäure und Arachinsäure erzeugen. Mit Brom verbindet sie sich ohne Bildung von Bromwasserstoff.

*L. Carius* (4) fand bei Untersuchung einer in den Hyaenasäure. Analdrüsentaschen von *Hyaena striata* abgelagerten, schwach moschusartig riechenden Fettmasse eine neue Säure der

(1) Ann. Ch. Pharm. CXXVII, 182; im Ausz. J. pr. Chem. XC, 316; Chem. Centr. 1864, 111; Bull. soc. chim. VI, 148; J. pharm. [3] XLV, 108. — (2) Jahresber. f. 1849, 347. — (3) Jahresber. f. 1858, 445. — (4) Ann. Ch. Pharm. CXXIX, 168; Zeitschr. Chem. Pharm. 1868, 622.

**Hyänsäure.** Reihe  $C_{2n}H_{2n}O_4$ , welche Er *Hyänsäure* nennt. Das bläsgelbe butterartige Fett bestand nur aus den Glyceriden von Hyäna-, Palmitin- und Oelsäure; es enthielt keine mit Wasserdämpfen flüchtige Säure. Die Trennung und Reindarstellung der im Fett nur in kleineren Mengen vorhandenen neuen Säure gründet sich auf ihre geringere Löslichkeit in Alkohol und darauf, daß sie aus der heißen, mit Essigsäure schwach angesäuerten alkoholischen Lösung durch essigs. Blei früher als die Palmitinsäure (die Oelsäure bleibt dabei ganz in Lösung) gefällt wird. Die *Hyänsäure*,  $C_{50}H_{100}O_4$ , gleicht am meisten der Cerotinsäure; sie ist nur wenig löslich in kaltem absolutem Alkohol und scheidet sich aus der Lösung in siedendem Alkohol in Körnern ab, die unter dem Mikroscope als Gruppen sehr feiner, meist gekrümmter Nadeln erscheinen; in Aether ist sie sehr leicht löslich. Beim Erwärmen wird sie lange vor dem Schmelzen wachsartig weich; bei 77 bis 78° tritt Schmelzung ein, bei 75° wird sie wieder wachsartig und erst bei mittlerer Temperatur hart und zerreiblich. Unter dem Mikroskop zeigt die erstarrte Säure dieselben Formen wie die aus Alkohol krystallisirte. Die alkoholische Lösung reagirt sauer. Die in Wasser unlöslichen Salze werden durch verdünnte Essigsäure nicht zersetzt; das Kali- und Natronsalz lösen sich nur in sehr wenig warmem Wasser klar auf, während bei geringer Verdünnung schon saures Salz gefällt wird; auch die in Wasser unlöslichen Salze werden durch Behandlung mit viel Wasser in saure Salze verwandelt. Das Kalksalz,  $C_{50}H_{49}CaO_4$ , ist ein weißes, bei 85 bis 90° schmelzbares, krystallinisches, nur wenig in heißem Alkohol lösliches Pulver. Das Bleisalz,  $C_{50}H_{49}PbO_4$ , ist ein weißer, sehr voluminöser, in heißem Alkohol ebenfalls sehr schwer löslicher Niederschlag. — Ob die Hyänsäure auch in dem Fett des Thieres überhaupt und nicht bloß in dem erwähnten Secret vorkommt, ist nicht mit Sicherheit entschieden.

Erhitzt man, nach H. Gal (1), 1 Aeq. Chlorbenzoyl und 1 Aeq. Aetzbaryt etwa 20 Stunden lang auf 140 bis 150°, so entsteht neben Chlorbaryum krystallinisch erstarrendes Benzoësäureanhydrid,  $C_{28}H_{10}O_6$ , welches oberhalb 300° destillirt. Offenbar bildet sich neben Chlorbaryum zuerst benzoës. Baryt und aus letzterem erst durch weitere Einwirkung des Chlorbenzoyls das Anhydrid. Ein Ueberschuß des Baryts bedingt Zersetzung der wasserfreien Säure. Auch auf Bleioxyd wirkt das Chlorbenzoyl bei 150° ein, jedoch mit weniger günstigem Erfolg.

Benzoësäure  
und deren  
Derivate.  
Benzoësäure-  
anhydrid.

A. H. Church (2) hat das Verhalten des reinen Benzoylwasserstoffs gegen Natrium näher untersucht. Erwärmt man in einem langhalsigen Kolben mit aufgesetzter Kühlröhre eine entwässerte Mischung von 1 Th. Benzoylwasserstoff und 20 Th. Benzol (dem bei 100 bis 110° siedenden Theil des Steinkohlentheeröls) mit einem blanken Natriumkügelchen, so tritt ohne alle Gasentwicklung eine heftige, durch Abkühlen zu mäßigende Reaction ein, bei welcher eine dunkelgrüne Natriumverbindung in Krusten sich ausscheidet. Statt des reinen Natriums wendet man zweckmäßiger Natriumamalgam an; die neue Verbindung, deren Natriumgehalt der Formel  $C_{14}H_6O_2Na$  entspricht, wird dann in fast farblosen gallertartigen Flocken erhalten. Sofern diese Verbindung mit Wasser (oder Säuren) in Benzylalkohol, Benzoylwasserstoff und Natronhydrat zerfällt, nimmt Church an, sie bestehe aus Natriumbenzylat und Benzoylnatrium:  $2(C_{14}H_6O_2Na) = \begin{matrix} C_{14}H_7 \\ Na \end{matrix} \bigg\} O_2 + \begin{matrix} C_{14}H_5O_2 \\ Na \end{matrix} \bigg\}$ , von welchen ersteres bei der Einwirkung von Wasser den Benzylalkohol, letzteres den Benzoylwasserstoff liefere. Behandelt man die in Benzol suspendirte Natriumverbindung mit salz. Gas, so entsteht, neben

Benzoyl-  
wasserstoff.

(1) In der S. 321 angef. Abhandl. — (2) Phil. Mag. [4] XXV, 522; Ann. Ch. Pharm. (XXVIII), 295; im Ausz. Bull. soc. chim. VI, 190.



Benzoyl-  
wasserstoff.

regenerirtem Benzoylwasserstoff, Chlorbenzoyl von dem Siedepunkt  $185^{\circ}$ . Chlorbenzoyl erzeugt unter denselben Umständen neben Chlornatrium eine theilweise krystallinische Masse, deren Bestandtheile (Benzoyl und benzoës. Benzoyl?) nicht gut zu trennen sind. — Löst man in einer Atmosphäre von Wasserstoff ein Gemenge von 10 Th. reinem Benzoylwasserstoff, 1 Th. Wasser und Natriumamalgam (5 Th. Natrium enthaltend) unter allmählichem Zusatz von noch 2 Th. Wasser und öfterem Schütteln 14 Tage lang auf einander einwirken, so bildet sich neben wässerigem Natron und benzoës. Natron eine halbfeste Masse, welche hauptsächlich aus Benzylalkohol und einer weissen krystallinischen Substanz besteht. Letztere wird durch heissen verdünnten Alkohol entzogen und durch Digeriren mit Natronlauge, Umkrystallisiren aus schwachem Weingeist, schliesslich aus heissem Aether gereinigt. Church bezeichnet diese Verbindung als *Dicresol* und vermuthet, dass dieselbe mit der Formel  $C_{28}H_{18}O_4$  zu dem Benzylalkohol in derselben Beziehung stehe, wie das Benzoin,  $C_{28}H_{12}O_4$ , zu dem Benzoylwasserstoff. Das Dicresol ist unlöslich in kaltem und nur wenig löslich in siedendem Wasser, aus welchem es sich in perlglänzenden Blättchen abscheidet. Es löst sich reichlicher in Benzol, in siedendem Aether und sehr leicht in heissem Alkohol. Die Anwesenheit von Benzylalkohol vermehrt die Löslichkeit und verhindert die Krystallisation. In concentrirter Schwefelsäure löst es sich mit tief grüner Farbe; heisse Salpetersäure verwandelt es theils in Nitrobenzoësäure, theils in eine gelbe Nitroverbindung. Die heisse Lösung in Naphta entwickelt mit Kalium Wasserstoff, unter Bildung einer rothen Verbindung. Es schmilzt bei etwa  $129^{\circ}$ , erstarrt erst bei  $70^{\circ}$  und siedet unter theilweiser Zersetzung erst in sehr hoher Temperatur. Von dem Benzoin unterscheidet sich das Dicresol durch den um  $10^{\circ}$  höheren Schmelzpunkt, die grüne Färbung mit Schwefelsäure und das indifferente Verhalten gegen Kalilauge. Durch Behandlung von

Benzoin mit Natriumamalgam und Wasser entsteht ein wie es scheint mit dem Dicrosol identischer Körper.

S. Feldhaus (1) folgert aus einer Reihe von ihm <sup>Bittermandelwasser.</sup> angestellter Betrachtungen und Versuche, daß bei der Spaltung des Amygdalins durch Emulsin keine freie Blausäure, sondern eine in der Wärme zersetzbare Verbindung von Blausäure und Benzoylwasserstoff entstehe, welche bei der Destillation zum größeren Theil unzersetzt übergehe. Von der hierbei gleichzeitig entstandenen Blausäure wird ein kleiner Theil in Cyanammonium umgesetzt, welches die in dem Destillat auftretende, aber durch etwas Säure zu verhütende Trübung bewirkt. In 100 Th. eines Bittermandelwassers wurden 0,684 cyanwasserstoffs. Benzoylwasserstoff, 0,016 freie Blausäure, 0,0135 Cyanammonium und 0,1186 freier Benzoylwasserstoff gefunden. — F. Schlagdenhauffen (2) empfiehlt zur Darstellung des Bittermandelwassers ein Verfahren, welches im Wesentlichen mit dem von Mich. Pettenkofer (3) angegebenen übereinstimmt, und J. B. Enz (4) hat einige Versuche über die Blausäuremenge angestellt, welche sich aus Zwetschenkernen erhalten läßt. Sofern ein dem der angewendeten Kerne gleiches Gewicht Destillat in der Unze 0,143 bis 0,220 Gran Blausäure enthielt, glaubt Er auf die Verwerthung der Zwetschenkerne zur Gewinnung von Amygdalin oder eines blausäurehaltigen Wassers aufmerksam machen zu müssen.

G. Fischer (5) hat eine bei der Einwirkung von rauchender Salpetersäure auf Toluol (bei der Darstellung von Nitrobenzol aus toluolhaltigem Benzol) entstehende, <sup>Paranitrobenzoesäure oder Nitrodracylesäure.</sup>

(1) Arch. Pharm. [2] CXIV, 33; CXVI, 41; Chem. Centr. 1863, 1085. — (2) Rép. chim. appliquée V, 379. — (3) Jahresber. f. 1862, 261. — (4) Vierteljahrsschr. pr. Pharm. XII, 57. — (5) Ann. Ch. Pharm. CXXVII, 137 (Berichtigung CXXX, 128); im Ausz. Zeitschr. Chem. Pharm. 1864, 151; J. pr. Chem. XC, 369; Chem. Centr. 1864, 3; Bull. soc. chim. VI, 144; Phil. Mag. [4] XXVII, 112.

Paranitro-  
benzoësäure  
oder Nitro-  
dracylsäure.

mit der Nitrobenzoësäure isomere Säure, die *Paranitrobenzoësäure*,  $C_{14}H_5(NO_4)O_4$ , beschrieben. Es ist dies dieselbe Säure, welche schon von Glenard und Boudault (1) beobachtet und als Nitrodracylsäure beschrieben wurde. Zu ihrer Darstellung schüttelt man das rohe Nitrobenzol mit verdünnter Natronlauge, neutralisirt die alkalische Lösung mit Salzsäure und krystallisirt die ausgeschiedenen Flocken unter Zusatz von Thierkohle um. Sie bildet gelbliche Blättchen, sublimirt in feinen Nadeln, löst sich leicht in Alkohol, Aether und siedendem Wasser, indem sie in letzterem einen zähen Schleim bildet, ohne zu einem klaren Oele zu schmelzen. Sie schmilzt bei  $240^\circ$  (die Nitrobenzoësäure bei  $127^\circ$ .) Das in Wasser leicht lösliche Kalksalz,  $C_{14}H_4(NO_4)CaO_4 + 9HO$ , krystallisirt in schönen grossen Tafeln, welche über Schwefelsäure 8 Aeq. Wasser, das letzte Aeq. aber erst bei  $150^\circ$  verlieren. (Der nitrobenzoës. Kalk krystallisirt in undeutlichen Warzen mit 2 Aeq. Wasser, welche zwischen  $130$  und  $190^\circ$  entweichen.) Das Bleisalz,  $C_{14}H_4(NO_4)PbO_4$  (bei  $100^\circ$ ) und das Silbersalz bilden lange Nadeln. Sättigt man die kalte Lösung des paranitrobenzoës. Ammoniaks in concentrirtem Ammoniak mit Schwefelwasserstoff, so erzeugt Essigsäure in dem verdampften Filtrat einen krystallinischen Niederschlag von *Paramidobenzoësäure*,  $C_{14}H_5(H_2N)O_4$ , welche aus heissem Wasser in gelblichen, stark glänzenden, haarförmigen Krystallen anschießt, bei  $197^\circ$  schmilzt und sich von der in warzig gruppirten Nadeln krystallisirenden Amidobenzoësäure auch dadurch unterscheidet, daß sie in Berührung mit Luft und Wasser sich nicht färbt. Leitet man in eine siedende Lösung von 1 Th. Paramidobenzoësäure in 120 bis 125 Th. Wasser (bei anderen Verhältnissen bilden sich andere Producte) einen langsamen Strom salpetriger Säure, bis die unter Ent-

(1) Ann. Ch. Pharm. XLVIII, 344.

wicklung von Stickgas dunkler gewordene Flüssigkeit braune, beim Verdampfen harzartig werdende Flocken absetzt, so erhält man bei einer gewissen Concentration des Filtrats Krystalle der mit der Oxybenzoësäure und Salicylsäure isomeren, von Saytzeff (S. 343) beschriebenen *Paraoxybenzoësäure*,  $C_{14}H_6O_6 + 2HO$ , mit der sie alle Eigenschaften theilt. Die Oxybenzoësäure, welche sich nach Fischer am sichersten aus sorgfältig gereinigter Amidobenzoësäure nach demselben Verfahren wie die Paraoxybenzoësäure gewinnen läßt, bildet wasserfreie mikroskopische quadratische Tafeln oder zu größeren Warzen gruppirte Krystalle, welche bei  $200^\circ$  schmelzen und sich beim Erhitzen kaum in Kohlensäure und Phenylalkohol zersetzen. — J. Wilbrand und F. Beilstein(1) sind bezüglich der durch Oxydation des Toluols entstehenden Säure im Wesentlichen zu demselben Resultat gekommen. Sie behalten den Namen *Nitrodracylsäure* bei, sofern Sie dieselbe wie die anderen unten beschriebenen Verbindungen als Derivate einer der Benzoësäure isomeren *Dracylsäure* betrachten. Zur Darstellung der Säure sättigt man rauchende Salpetersäure unter Abkühlung mit Toluol (2), erhält dann diese Mischung mit einem Ueberschuß von Salpetersäure 4 bis 5 Tage lang im Sieden, verdünnt mit Wasser, und schüttelt den Retorteninhalt, nach dem Abdestilliren der meisten Säure und des unangegriffenen Toluols, wiederholt mit verdünntem Ammoniak. Die ammoniakalische Lösung wird mit Salpetersäure übersättigt und die ausgeschiedene Säure durch mehrmaliges Lösen in Ammoniak, Fällen mit Säure und Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt. (In der Mutterlauge

Paranitro-  
benzoësäure  
oder Nitro-  
dracylsäure.

(1) Ann. Ch. Pharm. CXXVIII, 257; Götting. Anzeigen 1863, 371; im Ausz. Zeitschr. Chem. Pharm. 1864, 153; Bull. soc. chim. VI, 191; vorläuf. Anz. Ann. Chem. Pharm. CXXVI, 255; Bull. soc. chim. V, 478. — (2) Nach der Angabe von Wilbrand u. Beilstein siedet das Toluol constant bei  $111^\circ$  (nicht bei  $108^\circ,7$ , wie Church fand).

Para Nitro-  
benzoëssäure  
oder Nitro-  
dracylsäure.

bleibt eine löslichere, noch nicht näher untersuchte Säure.) Zusammensetzung und Schmelzpunkt der Nitrodracylsäure sind die auch von Fischer gefundenen. *Nitrodracyls. Ammoniak*,  $C_{14}H_4(NO_4)(NH_4)O_4 + 4 HO$ , krystallisirt in schwach rosenrothen, leicht verwitternden Blättern, das *Natronsalt* in grossen gelben Prismen, das *Magnesiumsalt* in dicken rhomboëdrischen Krystallen, das *Kalksalt*,  $C_{14}H_4(NO_4)CaO_4 + 8 HO$ , in farblosen Nadeln, das *Barytsalt*,  $C_{14}H_4(NO_4)BaO_4 + 5 HO$ , in durchsichtigen gelben Säulen, das *Bleisalt*,  $C_{14}H_4(NO_4)PbO_4$  und das *Silbersalt* in Nadeln. *Nitrodracyls. Aethyl*,  $C_{14}H_4(NO_4)(C_2H_5)O_4$ , wird durch Behandeln der alkoholischen Lösung der Säure mit salzs. Gas erhalten und krystallisirt aus Alkohol in grossen, bei  $57^\circ$  schmelzenden, geruchlosen Blättern. *Nitrodracyls. Methyl*,  $C_{14}H_4(NO_4)(C_2H_3)O_4$ , bildet perlmutterglänzende farblose Blättchen und schmilzt bei  $96^\circ$ . Das aus dem Aether durch Erhitzen mit Ammoniak erhaltene *Nitrodracylsäureamid* löst sich nur wenig in kaltem Wasser, leichter in Alkohol und Aether und krystallisirt in farblosen Nadeln. — *Amidodracylsäure*,  $C_{14}H_5(NH_2)O_4$  (Fischer's Paramidobenzoëssäure), erhält man am leichtesten durch Behandeln von 1 Th. Nitrodracylsäure und etwas mehr als 2 Th. Zinn mit concentrirter Salzsäure und Verdampfen des Filtrats. Die in farblosen Blättern oder Säulen sich abscheidende Salzsäureverbindung,  $C_{14}H_5(NH_2)O_4, HCl$ , liefert durch Lösen in Ammoniak und Uebersättigen mit Essigsäure die freie Säure in röthlichen, verschlungenen Fäden, glänzenden Krystallbüscheln oder kleinen Rhomboëdern, welche bei  $186$  bis  $187^\circ$  schmelzen (1). Noch rascher erhält man dieselbe

(1) Nitrobenzoëssäure liefert bei gleicher Behandlung mit Zinn und Salzsäure glänzende Krystallblätter eines Doppelsalzes,  $C_{14}H_5(NH_2)O_4, HCl + 2 SnCl$ , aus welchem durch successive Behandlung mit Schwefelwasserstoff, Ammoniak und Essigsäure wieder Amidobenzoëssäure gewonnen wird. Mit Zink und Salzsäure entsteht aus Nitrobenzoëssäure

durch Fällen der sauren Lösung mit überschüssigem kohlen. Natron und Ansäuren des Filtrats mit Essigsäure. Mit Kalihydrat erhitzt zerfällt die Amidodracylsäure sehr leicht (leichter als Amidobenzoësäure, schwieriger als Anthranilsäure) in Kohlensäure und Anilin. Wilbrand und Beilstein vermuthen, daß die Carbanilsäure Chancel's (1) identisch mit Amidodracylsäure sei. *Azo-Amidodracylsäure*,  $C_{23}H_{11}N_3O_8$ , scheidet sich beim Uebergießen der kalt gesättigten Lösung der Amidodracylsäure mit salpetrigs. Aethyl (Alkohol, der mit salpetriger Säure gesättigt ist) als gelber krystallinischer Körper ab, der sich von der Griess'schen Diazobenzoë-Amidobenzoësäure (2) wesentlich durch nachstehendes Verhalten unterscheidet. Erwärmt man Azo-Amidodracylsäure mit concentrirter Salzsäure, so scheidet sich unter Gasentwicklung ein röthlicher krystallinischer Körper aus, der in weissen, dem Naphtalin ähnlichen Schuppen sublimirt. Er ist *Chlordracylsäure*,  $C_{14}H_5ClO_4$ , und unterscheidet sich von den isomeren Chlorbenzoësäuren dadurch, daß der Schmelzpunkt fast mit dem Verflüchtigungspunkt zusammenfällt. Die von der Chlordracylsäure abfiltrirte Lösung enthält salzs. Amidodracylsäure. Beide entstehen nach der Gleichung:  $C_{23}H_{11}N_3O_8 + HCl = C_{14}H_5ClO_4 + C_{14}H_7NO_4 + N_2$ . Leitet man in die heisse alkoholische Lösung der Azo-Amidodracylsäure vorsichtig salpetrige Säure, so entsteht nach der Gleichung:  $C_{23}H_{11}N_3O_8 + 2 C_4H_6O_2 + NHO_4 = 2 C_{14}H_6O_4 + 2 C_4H_4O_2 + 4 HO + N_4$ , eine von der Salylsäure verschiedene, vermuthlich aber mit der gewöhnlichen Benzoësäure identische Säure.

Paranitro-  
benzoësäure  
oder Nitro-  
dracylsäure.

Anissäure zerfällt, nach Versuchen von C. Saytzeff (3),

Paraoxy-  
benzoësäure.

ebenfalls Amidobenzoësäure (mit Zink und Aetznatron scheint ein intermediäres Product zu entstehen); Nitrodracylsäure wird von Zink und Salzsäure nicht angegriffen. — (1) Jahresber. f. 1849, 359. — (2) Jahresber. f. 1861, 407. — (3) Ann. Ch. Pharm. CXXVII, 129; im Ausz. Zeitschr. Chem. Pharm. 1864, 149; J. pr. Chem. XC, 369; Chem. Centr. 1864, 1; Bull. soc. chim. VI, 143; Phil. Mag. [4] XXVII, 111.

Paraoxy-  
benzoësäure.

bei 12 bis 16stündigem Erhitzen mit concentrirter wässriger Jodwasserstoffsäure auf 125 bis 130°, entsprechend der Gleichung:  $C_{16}H_8O_6 + HJ = C_2H_5J + C_{14}H_6O_6$ , in Jodmethyl (von dem Siedepunkt 43°,8) und in eine mit der Salicylsäure isomere Säure, die *Paraoxybenzoësäure*. Nach dem Abdestilliren des Jodmethyls wird die anschließende Säure durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser unter Zusatz von Thierkohle rein erhalten. Sie krystallisirt nach A. Knop's Bestimmungen in kleinen monoklinometrischen Prismen, von der Combination  $\infty P . 0 P . \infty P \infty$  mit annähernden Winkeln von  $\infty P : \infty P = 140^\circ$  im orthodiagonalen Hauptschnitt;  $\infty P \infty : \infty P = 110^\circ$ ;  $0 P : \infty P \infty = 105^\circ 30'$ ;  $0 P : \infty P = 85^\circ$ ; sie löst sich in 126 Th. Wasser von 15°, leichter in heissem Wasser, Alkohol und in Aether, schmeckt sauer, enthält lufttrocken 2 Aeq. (2 HO) Wasser, wird bei 100° wasserfrei, schmilzt bei 210° unter theilweiser Zersetzung und erstarrt wieder bei 160 bis 170°. Von der (bei 159° schmelzenden und in 1000 Th. Wasser löslichen) Salicylsäure unterscheidet sie sich noch dadurch, daß sie mit Eisenchlorid einen gelben, im Ueberschuß löslichen Niederschlag (keine violette Färbung) giebt und beim Erhitzen sich weit leichter in Kohlensäure und Phenylalkohol zerlegt. Die ebenfalls isomere (aus Amidobenzoësäure mit salpetriger Säure erhaltene) Oxybenzoësäure krystallisirt in wasserfreien rechtwinkligen Prismen, schmilzt bei 200° und sublimirt auch bei raschem Erhitzen fast unverändert. Die Paraoxybenzoësäure bildet mit den Alkalien sehr leicht lösliche, schwer krystallisirbare, mit den alkalischen Erden wie mit Zink- und Cadmiumoxyd ebenfalls lösliche, gut krystallisirende Salze von der Formel  $C_{14}H_5MO_6$ . Das in grossen deutlichen Rhomboëdern anschließende Cadmiumsalz enthält 4 Aeq. Wasser (4 HO); das Silbersalz,  $C_{14}H_5AgO_6 + 5 HO$ , krystallisirt aus kochendem Wasser in langen Nadeln.

Azobenzoesäure.

Eine concentrirte wässrige Lösung von nitrobenzoës.

Natron erwärmt sich, nach A. Strecker (1), mit Natrium-  
 amalgam, ohne daß sich Wasserstoff entwickelt oder  
 Ammoniak bildet. Nach vollendeter Einwirkung giebt die  
 orangegelb gewordene Flüssigkeit mit verdünnter Schwefel-  
 säure oder Essigsäure einen hellgelben, schleimigen, in der  
 Siedehitze bei Gegenwart von Weingeist feinpulverig wer-  
 denden Niederschlag einer neuen stickstoffhaltigen Säure,  
 der *Azobensoësäure*. Dieselbe ist nach dem Trocknen hell-  
 gelb, unkrystallinisch, verliert bei 100 bis 170° nichts an  
 Gewicht und schmilzt in höherer Temperatur unter Zer-  
 setzung. Sie löst sich nur sehr wenig in Wasser, Wein-  
 geist und Aether, wird aus der gelben Lösung in concen-  
 trirter Schwefelsäure durch Wasser unverändert gefällt  
 und entwickelt mit verdünnter Schwefelsäure und Braun-  
 stein einen chinonartigen Geruch. Die Analyse der bei  
 100° getrockneten Säure entspricht der Formel  $C_{13}H_{10}N_2O_8$   
 $+ HO$ ; als einfachster Ausdruck ergibt sich aber für die  
 trockene Säure die Formel  $C_{14}H_5NO_4$ , wonach sich ihre  
 Bildung nach der Gleichung:  $C_{14}H_5(NO_2)O_4 + 4 Na =$   
 $C_{14}H_5NO_4 + 4 NaO$  erklärt. In Ammoniak, in ätzenden  
 und kohlen. Alkalien löst sich die Säure mit citronen-  
 gelber Farbe auf; die ammoniakalische Lösung hinterläßt  
 beim Verdunsten ein in Wasser unlösliches saures Ammo-  
 niaksalz. In concentrirten wässerigen Alkalien sind die  
 Alkalisalze der Säure nicht löslich, weshalb sich bei der  
 Behandlung einer concentrirten Lösung von nitrobenzoës.  
 Natron mit Natriumamalgam ein flockig krystallinischer, in  
 Wasser löslicher Niederschlag von azobenzoës. Natron  
 bildet. *Azobenzoës. Baryt*,  $C_{14}H_4BaNO_4 + 5 HO$ , ist ein  
 citron- oder orangegelber körniger, in Wasser und Wein-  
 geist fast unlöslicher Niederschlag, der bei 100° 4 Aeq.  
 Wasser verliert. Das bei 140° getrocknete Salz entspricht

(1) Ueber eine neue Klasse organischer Stickstoffverbindungen (als  
 Beilage einer acad. Festschrift), Tübingen 1863; Ann. Ch. Pharm.  
 CXXIX, 129; Zeitschr. Chem. Pharm. 1863, 669; J. pr. Chem. XCI, 129.



Azobenzo-  
säure.

der Formel  $2\text{C}_{14}\text{H}_4\text{BaNO}_4 + \text{HO}$ . Auch das eben so schwer lösliche Kalksalz scheint bei  $140^\circ$  noch  $\frac{1}{2}$  Aeq. Wasser zu enthalten. Das Silbersalz,  $\text{C}_{14}\text{H}_4\text{AgNO}_4$ , ist ein gelblichweißer, etwas gallertartiger oder (in der Siedehitze gefällt) pulveriger, nicht in Wasser aber leicht in Ammoniak löslicher Niederschlag. *Azobenzoës. Aethyl*,  $\text{C}_{14}\text{H}_4(\text{C}_2\text{H}_5)\text{NO}_4$ , erhält man durch Reduction von Nitrobenzoësäureäther mittelst Natriumamalgam in alkoholischer, stets etwas freie Essigsäure enthaltender Lösung, Ausfällen mit Wasser und Umkrystallisiren des mit wässrigem Ammoniak gewaschenen Niederschlags aus kochendem Weingeist. Die Verbindung krystallisirt in langen, goldgelben Nadeln, schmilzt wenige Grade unter dem Siedepunkt des Wassers, erstarrt wieder krystallinisch, ist nicht unzersetzt flüchtig und löst sich nicht in Wasser, aber leicht in warmem Weingeist oder Aether. Durch Behandlung mit weingeistigem Kali entsteht azobenzoës. Kali; mit weingeistigem Ammoniak bilden sich gelbliche Blättchen des Amids, das neben anderen Producten auch aus Nitrobenzamid bei Einwirkung von Natriumamalgam erhalten wird. Beim Glühen mit Natronkalk entwickeln die Azobenzoësäure und ihre Salze nur die Hälfte ihres Stickstoffgehalts als Ammoniak. Von der ihr nahe verwandten Diazobenzoë-Amidobenzoësäure (1),  $\text{C}_{28}\text{H}_{11}\text{N}_3\text{O}_8$ , unterscheidet sich die Azobenzoësäure durch ihr Verhalten gegen Salzsäure oder Schwefelsäure, durch welche letztere keine Veränderung erleidet, während die erstere unter Entwicklung von Stickstoff zersetzt wird. Vermischt man eine siedende Lösung von Azobenzoësäure in überschüssiger Natronlauge mit Eisenvitriol, so scheidet sich Anfangs Eisenoxydhydrat, dann schwarzes Eisenoxyduloxyd ab und das Filtrat giebt auf Zusatz von Säuren einen gelblich-weißen Niederschlag, der aus einer neuen Säure, der *Hydrazobenzoësäure*, besteht. Dieselbe hat bei  $100^\circ$  getrock-

(1) Vgl. Jahresber. f. 1861, 407.

net die Formel  $C_{14}H_8NO_4$  oder richtiger  $C_{28}H_{12}N_2O_8$ . Sie Azobenzo-  
säure. ist unlöslich in Wasser, schwer löslich in heißem Wein-  
geist und wird aus letzterem durch Wasser in gelblich-  
weißen Flocken gefällt. Mit Ammoniak oder wässerigen  
Alkalien bildet sie gelbliche Lösungen, welche an der  
Luft unter Aufnahme von Sauerstoff in azobenzoës. Salze  
übergehen. Aus der warmen und concentrirten ammonia-  
kalischen Lösung der Säure scheiden sich auf Zusatz von  
Chlorbaryum orangerothe Krystalle ab, welche im Wesent-  
lichen aus dem Barytsalz  $C_{14}H_8BaNO_4$  bestehen; durch  
salpeters. Silber entsteht ein gelblicher Niederschlag, der  
sehr rasch unter Bildung von Azobenzoësäure schwarz  
wird. Mit starker Salzsäure zerfällt die Hydrazobenzoë-  
säure in der Siedehitze nach der Gleichung:  $2 C_{14}H_8NO_4$   
 $= C_{14}H_8NO_4 + C_{14}H_7NO_4$  in Azobenzoësäure, welche als  
gelbes Pulver niederfällt, und in Amidobenzoësäure, welche  
in Verbindung mit Salzsäure beim Verdunsten krystallisirt.  
Die Hydrazobenzoësäure bildet sich auch (neben Azo- und  
Amidobenzoësäure) bei der Behandlung von Nitrobenzoë-  
säure mit überschüssigem Natriumamalgam; ebenso ver-  
wandelt sich die Azobenzoësäure in ammoniakalischer  
(nicht in saurer) Lösung in Berührung mit Zink leicht und  
vollständig in Hydrazobenzoësäure. Während in den von  
Griess beschriebenen Verbindungen 3 At. Wasserstoff  
durch 1 At. Stickstoff vertreten sind, betrachtet Strecker  
die Azobenzoësäure mit der Formel  $C_{14}H_4NO_2 \left. \begin{matrix} \\ H \end{matrix} \right\} O_2$  als  
Benzoësäure, in der 1 At. Wasserstoff durch 1 At. Stick-  
stoff ersetzt ist. Durch Einwirkung von Natriumamalgam  
auf Nitrohippursäure bildet sich, neben Glycocoll, ebenfalls  
Azobenzoësäure. — Die von Alexejeff durch Einwirkung  
von Natriumamalgam auf Nitranisinsäure erhaltene Säure  
 $C_{16}H_7NO_6$  (1) bezeichnet Strecker als Azoanisinsäure. —

(1) Im Jahresber. f. 1861, 269 ist für diese Säure die Formel  
 $C_{28}H_{14}N_2O_{14}$  angenommen.

Hypothesen über die Constitution der s. g. Azoverbindungen sind von E. Erlenmeyer (1) aufgestellt worden.

Hippursäure.

Bei der Destillation von Hippursäure mit wasserfreiem Kalk entsteht nach K. Kraut (2), wie bei der Destillation der Säure für sich, unter Verkohlung des Rückstandes Benzonitril und Ammoniak. Erhitzt man dagegen Hippursäure mit 3 Th. Barythydrat, so geht (ohne Abscheidung von Kohle) Benzol, Ammoniak und viel Methylamin über. — J. Maier (3) hat, im Anschluß an die Angaben von Schwarz (4), einige weitere Versuche über die Oxydationsproducte der Hippursäure mitgetheilt. Behandelt man ein breiartiges Gemenge von Hippursäure mit verdünnter Schwefelsäure und Bleihyperoxyd nach 12-24stündigem Stehen zuerst mit kaltem Wasser, dann mit Weingeist, so liefert die verdunstete weingeistige Lösung einen Rückstand, der nach der Entfernung von Benzoësäure und Hippursäure durch kohlen. Natron, an siedendes Wasser Hipparin abgibt, während Hipparaffin ungelöst bleibt. Das *Hipparaffin*,  $C_{16}H_7NO_2$ , krystallisirt in weissen, seideglänzenden Nadeln, welche bei  $210^{\circ}$  schmelzen und schon unter  $100^{\circ}$  sublimiren. Es ist unlöslich in kaltem Wasser und in Kalilauge, wenig löslich in heissem Wasser, leicht löslich in Weingeist, Aether, concentrirter Schwefelsäure und Salpetersäure und wird durch Wasser aus den Lösungen in Säuren nicht wieder gefällt. Mit Bleihyperoxyd und verdünnter Schwefelsäure wird in der Wärme aller Kohlenstoff zu Kohlensäure oxydirt, rauchende Salpetersäure erzeugt Benzoësäure. Beim Erhitzen in salzs. Gas auf  $200^{\circ}$  bis  $220^{\circ}$  destillirt ein farbloses, krystallinisch erstarrendes Oel. Mit Kalihydrat entwickelt es erst beim

(1) Zeitschr. Chem. Pharm. 1863, 678. — (2) Arch. Pharm. [2] CXVI, 89; im Ausz. Zeitschr. Chem. Pharm. 1863, 860; Chem. Centr. 1863, 1040. — (3) Ann. Ch. Pharm. CXXVII, 161; im Ausz. J. pr. Chem. XC, 820; Chem. Centr. 1864, 78; Bull. soc. chim. VI, 147. — (4) Jahresber. f. 1850, 411.

Schmelzen Ammoniak. Das *Hipparin*,  $C_{16}H_9NO_4$ , krystal- Hippursäure.  
lisirt in großen, seideglänzenden, fächerförmig vereinigten  
Nadeln, schmilzt bei  $45^{\circ},7$ , erstarrt bei etwa  $20^{\circ}$  und löst  
sich leicht in Weingeist, Aether und kochendem Wasser.  
Als Oxydationsproducte der Hippursäure kennt man dem-  
nach :

Hippursäure	Hipparin	Hipparaffin	Benzamid	Benzoësäure
$C_{16}H_9NO_6$	$C_{16}H_9NO_4$	$C_{16}H_7NO_2$	$C_{14}H_7NO_2$	$C_{14}H_6O_4$

Gaultheriaöl zersetzt sich, nach E. Lautemann (1), Salicylsäure.  
beim Einleiten von gasförmiger Jodwasserstoffsäure ent-  
sprechend der Gleichung:  $C_{14}H_5(C_2H_3)O_6 + HJ = C_2H_5J$   
 $+ C_{14}H_6O_6$  in krystallinisch sich ausscheidende Salicyl-  
säure und in Jodmethyl, welches im Wasserbad über-  
destillirt werden kann. Andere zusammengesetzte Aether,  
wie benzoës. Methyl, valerians. Aethyl verhalten sich analog  
gegen Jodwasserstoff.

Salicylige Säure verwandelt sich, nach A. Reinecke Salicylige  
Säure.  
und F. Beilstein (2), in Berührung mit Natriumamalgam-  
und Wasser ohne Wasserstoffentwicklung in Saligenin,  
identisch in allen seinen Eigenschaften mit dem aus Salicin  
erhaltenen.

Die nach dem Verfahren von Cahours (3) durch Chrysan-  
säure.  
Einwirkung von rauchender Salpetersäure auf Nitranissäure  
dargestellte Chrysanissäure ist nach W. Kellner und  
F. Beilstein (4) der Formel  $C_{14}H_5(NO_4)_3$  entsprechend zu-  
sammengesetzt. Cahours hatte die Formel  $C_{14}H_5(NO_4)_3O_2$   
aufgestellt, wonach diese Säure mit Trinitrocresol identisch  
sein konnte. Das in heißem Wasser leicht lösliche Ammo-  
niaksalz,  $C_{14}H_4(NH_4)(NO_4)_3$ , krystallisirt in hellbraunen

(1) Ann. Ch. Pharm. CXXV, 18; Zeitschr. Chem. Pharm. 1863, 49;  
Bull. soc. chim. V, 268. — (2) Ann. Ch. Pharm. CXXVIII, 179; Göt-  
tinger Nachrichten 1863, 280; Chem. Centr. 1864, 207; Bull. soc. chim.  
VI, 366. — (3) Jahresber. f. 1849, 406. — (4) Ann. Ch. Pharm. CXXVIII,  
164; Göttinger Nachrichten 1863, 275; Zeitschr. Chem. Pharm. 1863,  
657; Chem. Centr. 1864, 189; Bull. soc. chim. VI, 378.

Chrysan-  
säure.

Nadeln; das *Silbersalz*,  $C_{14}H_4Ag(NO_4)_3$ , ist ein voluminöser gelber Niederschlag; der *Aethyläther*,  $C_{14}H_4(C_2H_5)(NO_4)_3$ , bildet sich beim Behandeln der alkoholischen Lösung der Säure mit salzs. Gas und krystallisirt aus Alkohol in großen goldglänzenden Blättern, welche in der Flüssigkeit suspendirt einen himmelblauen Schiller zeigen. Als  $\beta$  Chrysanissäure bezeichnen Kellner und Beilstein eine neben der gewöhnlichen Säure sich bildende und kaum von ihr verschiedene Modification, deren Ammoniaksalz nicht braun, sondern gelb ist und welche nach der Umwandlung in das Kalksalz die Eigenschaften der gewöhnlichen Chrysanissäure annimmt. Mit Trinitrotoluol (vgl. dieses) ist die Chrysanissäure isomer, aber nicht identisch. — *Amidochrysanissäure*,  $C_{14}H_5(NH_2)(NO_4)_2$ , entsteht durch Behandlung der alkoholischen, mit Ammoniak übersättigten Lösung der Säure mit Schwefelwasserstoff; sie krystallisirt in rothen mikroskopischen Krystallen, die sich leicht in Alkohol, nur schwer in heißem Wasser und gar nicht in Aether lösen. Das *Ammoniaksalz*,  $C_{14}H_4(NH_4)(NH_2)(NO_4)_2$ , bildet granatrothe monoklinometrische Prismen, mit domatischer Zuschärfung der Enden, deren Verhältniß der Klinodiagonale zur Orthodiagonale zur Hauptaxe von Lang = 1,0730 : 1 : 1,1809 mit dem schiefen Axenwinkel =  $77^{\circ}32'$  bestimmt worden ist. Das Kalisalz krystallisirt, wie auch das Barytsalz, in rothen Nadeln; Metallsalze erzeugen in dem amidochrysaniss. Ammoniak orangefarbene oder gelbe Niederschläge. *Azoamidochrysanissäure*,  $C_{14}H_4N_2(NO_4)_2$ , scheidet sich beim Einleiten von salpetriger Säure in die alkoholische Lösung der Amidochrysanissäure als messinggelber krystallinischer Körper ab, der sich leicht in heißem Alkohol löst und beim Kochen mit Säuren nicht zersetzt. In Ammoniak löst sich derselbe unter Entwicklung von Stickgas mit rother Farbe und durch Säuren wird dann eine aus heißem Wasser in gelben Blättchen krystallisierende Verbindung von der Formel  $C_{28}H_{10}N_2(NO_4)_4O_2 = C_{14}H_4(NO_4)_2N_2 + C_{14}H_6(NO_4)_2O_2$  gefällt. — Erlenn-

meyer (1) sucht die Constitution der Chrysanissäure mit der Formel  $\text{NO}_2[\text{C}_{14}\text{H}_4(\text{NO}_4)_2]\text{O}_2\text{H}$  auf die der Salpetersäure  $\text{NO}_4, \text{O}_2\text{H}$ , des Nitroforms  $\text{NO}_2[\text{C}_2(\text{NO}_4)_2]\text{O}_2\text{H}$  u. a. w. zurückzuführen.

A. Schmitt (2) hat gefunden, dass dampfförmiges <sup>Zimmtsäure.</sup> Brom bei gewöhnlicher Temperatur wie bei  $100^\circ$  in einem solchen Verhältnisse von Zimmtsäure absorbiert wird, dass ohne Bildung von Bromwasserstoff die Säure  $\text{C}_{18}\text{H}_8\text{Br}_2\text{O}_4$  entsteht. Flüssiges Brom wird von der Säure in geringerem Verhältnisse aufgenommen (sofern ein Theil Zimmtsäure unverändert bleibt) und beim Erhitzen auf  $100^\circ$  in zugeschmolzener Röhre erzeugt sich Bromwasserstoff. Die Säure  $\text{C}_{18}\text{H}_8\text{Br}_2\text{O}_4$  ist unlöslich in kaltem Wasser, leicht löslich in Aether und in Alkohol, krystallisirt aus letzterem in farblosen rhombischen Blättchen, schmeckt bitter und ist nicht unzersetzt schmelzbar. Das durch Sättigen der alkoholischen Lösung der Säure mit Barytwasser und Verdunsten im leeren Raum erhaltene, leicht zersetzbare Barytsalz,  $\text{C}_{18}\text{H}_7\text{BaBr}_2\text{O}_4$ , löst sich leicht in Wasser, Alkohol und Aether und krystallisirt in mikroskopischen vierseitigen Platten; das in ähnlicher Weise dargestellte, etwas beständigere Natronsalz,  $\text{C}_{18}\text{H}_7\text{NaBr}_2\text{O}_4$ , wird durch Eisenchlorid, Bleizucker, Zinnchlorid und salpeters. Quecksilberoxydul gefällt. Erhitzt man die freie Säure mit Wasser zum Sieden, so geht ein neutrales, bromhaltiges, nach Hyacinthen riechendes Oel über, welches im Mittel 50,9 pC. C, 4,0 pC. H und 43,4 pC. Br enthält. Die zurückbleibende Flüssigkeit setzt einen krystallinischen, schwer rein zu erhaltenden Körper ab, von welchem Schmitt vermuthet, er habe eine der Formel  $\text{C}_{18}\text{H}_9\text{BrO}_4$  entsprechende Zusammensetzung. Durch Einwirkung von Natriumamalgam wird die bromhaltige Säure  $\text{C}_{18}\text{H}_8\text{Br}_2\text{O}_4$  leicht

(1) Zeitschr. Chem. Pharm. 1863, 665. — (2) Ann. Ch. Pharm. CXXVII, 319; im Auss. Chem. Centr. 1864, 33; Bull. soc. chim. VI, 194; vorl. Anzeige Ann. Ch. Pharm. CXXVI, 254.

**Zimmtsäure.** zersetzt, indem, neben Bromwasserstoff, zwei durch verdünnte Schwefelsäure abscheidbare Säuren entstehen. Die eine dieser Säuren, das Hauptproduct, hat die Formel  $C_{18}H_{10}O_4$  und steht demnach zwischen der Toluy- und Cuminsäure; sie wird von Schmitt als *Cumoylsäure* bezeichnet. Sie ist unlöslich in Wasser, schmilzt beim Erwärmen damit, erstarrt wieder krystallinisch und verflüchtigt sich ohne Zersetzung. Das Product der Einwirkung von Bromdampf auf Zimmtsäure wäre dann *Dibromcumoylsäure*. Die zweite in geringerer Menge entstehende Säure ist löslich in Wasser und krystallisirt in grossen vierseitigen Nadeln. Ihre Zusammensetzung ist nicht ermittelt. — E. Erlenmeyer (1) theilt mit, dass die im Jahresber. f. 1862, 268 erwähnte, durch Einwirkung von Natriumamalgam auf Zimmtsäure entstehende Säure, die *Homotoluylsäure*, nach der Formel  $C_{18}H_{10}O_4$  zusammengesetzt und mit Schmitt's Cumoylsäure identisch sei. Der sich sehr leicht bildende Aether dieser Säure,  $C_{18}H_9(C_4H_5)O_4$ , ist eine schwere, angenehm obstartig riechende Flüssigkeit von dem Siedepunkt  $243^{\circ}$  bis  $244^{\circ}$ . Auch Erlenmeyer beobachtete, dass Bromdampf von der Zimmtsäure allmählig ohne Bildung von Bromwasserstoff absorhirt wird. Bei Gegenwart von Wasser findet dies für einen Theil der Säure zwar auch statt, aber ein anderer Theil verwandelt sich in einen ölartigen Körper, der wie es scheint neben Bittermandelöl eine Verbindung enthält, welche dem von Stenhouse (2) durch Einwirkung von Chlor auf Zimmtsäure erhaltenen Oel entspricht.

**Nagelinsäure.** H. Scheuch (3) hat aus der im Nelkenöl enthaltenen, mit dem Thymol  $C_{20}H_{14}O_2$  verwandten Nelkensäure (Eugensäure),  $C_{20}H_{18}O_4$ , durch Behandlung mit Natrium

(1) Zeitschr. Chem. Pharm. 1863, 307; Chem. Centr. 1863, 930; Phil. Mag. [4] XXVII, 111. — (2) Ann. Ch. Pharm. LVII, 79. — (3) Ann. Ch. Pharm. CXXV, 14; Zeitschr. Chem. Pharm. 1863, 50; Bull. soc. chim. V, 335; Chem. Centr. 1863, 492.

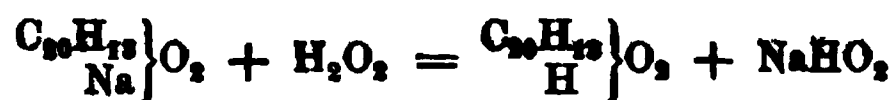
im Kohlensäurestrom eine neue Säure, die *Eugetinsäure* <sup>Eugetinsäure.</sup> dargestellt. Das rohe Nelkenöl enthält außer Eugensäure und einem Kohlenwasserstoff auch Salicylsäure; letztere wahrscheinlich im ätherificirten Zustande. Man kocht zur Darstellung der reinen Eugensäure das Nelkenöl mit Natronlauge bis zur Entfernung des Kohlenwasserstoffs, entzieht dem durch Salzsäure ausgeschiedenen, beim Erhitzen auf 100° von der Salzlösung sich leichter trennenden Oel die noch beigemengte Salicylsäure durch wiederholte Behandlung mit kohlens. Ammoniak und unterwirft die dunkel gefärbte Eugensäure der Destillation. Der von 250° an übergehende Theil ist die reine Säure. Löst man unter fortwährendem Durchleiten von trockener Kohlensäure in der zuletzt gelinde erwärmten Säure etwa 1½ pC. Natrium, so erstarrt das Product beim Erkalten zu einer festen Masse, welche neben unveränderter Säure eugenoxyd-kohlens. Natron,  $C_{20}H_{11}NaO_4$ ,  $C_2O_4$  (das isomere Natronsalz der Eugetinsäure) enthält. In warmem Wasser gelöst und mit Salzsäure angesäuert liefert dieselbe unter Kohlensäureentwicklung (sofern die Eugenoxyd-kohlensäure zersetzt wird) ein öliges Gemenge von Eugensäure und Eugetinsäure, welchem die letztere durch wiederholtes Schütteln mit wässerigem kohlens. Ammoniak entzogen wird. Aus der unter Zusatz von festem kohlens. Ammoniak verdampften Lösung erhält man durch Zersetzen mit Salzsäure, Schütteln mit Aether und Umkrystallisiren des beim Verdunsten des Aethers bleibenden Rückstands die Eugetinsäure rein. Ihre Zusammensetzung entspricht der Formel  $C_{22}H_{12}O_8$ . Sie krystallisirt aus Wasser in dünnen farblosen Prismen, schmilzt bei 124°, reagirt schwach sauer, löst sich leicht in Alkohol und Aether und färbt sich, wie die analog entstehende Thymotinsäure, in wässriger Lösung mit Eisenchlorid tief königsblau. Beim Erhitzen zerfällt sie, wie die analogen Säuren, in Eugensäure und Kohlensäure. Für die Bildung der Eugetinsäure giebt



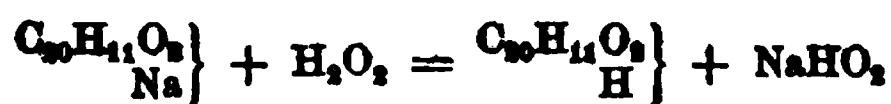
Sahench die Gleichung :  $C_{10}H_{11}O_2 + Na + Cl_2 = C_{10}H_{11}NaO_2, Cl_2, O_2 + H$ .

Cuminol.

Nach Gerhardt entwickelt das Cuminol (Cumylwasserstoff) beim Erhitzen mit Kalium Wasserstoff unter Bildung von Cumylkalium :  $2(C_{10}H_{11}O_2, H) + K_2 = 2(C_{10}H_{11}O_2, K) + H_2$ . A. H. Church (1) giebt an, daß sich beim Erhitzen von Kalium oder Natrium mit Cuminol auf den Siedepunkt des letzteren allerdings Wasserstoff entwickle, aber weit weniger als der vorstehenden Gleichung entspricht und als Folge einer tiefer gehenden unregelmäßigen Zersetzung. Erwärmt man dagegen eine Mischung von Cuminol und Benzol (oder einem anderen Kohlenwasserstoff des Steinkohlentheeröls) mit Natriumamalgam, so entstehen die Natriumverbindungen des Cuminalkohols und des Cumyls in äquivalenten Mengen. Durch Wasser werden beide entsprechend den Gleichungen :

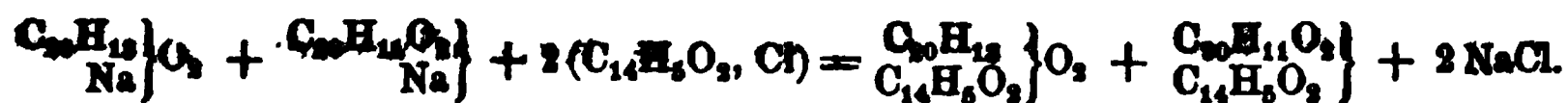


und



wieder in Cuminalkohol und Cumylwasserstoff zerlegt. Der so erhaltene, bei  $244^\circ$  siedende Cuminalkohol ist identisch mit dem in kleiner Menge im Kümmelöl vorkommenden und mit dem aus Cuminol mittelst alkoholischer Kalilösung dargestellten. Neben Cuminalkohol und Cumylwasserstoff entsteht noch ein dritter, zäher, öartiger, oberhalb  $300^\circ$  siedender Körper, identisch wie es scheint mit Gerhardt's Cumyl. Leichter erhält man dieses, neben cumins. Cumenyl, durch Behandlung des Products der Einwirkung von Natrium auf Cuminol mit Chlorcumyl. Wendet man statt des letzteren Chlorbenzoyl an, so entsteht benzoës. Cumenyl und Cumylbenzoyl nach der Gleichung :

(1) In der S. 837 angef. Abhandl.



F. Sestini (1) hat gezeigt, daß die Löslichkeit des oxals. Kupferoxyds in salpetersäurehaltigem Wasser mit dem Säuregehalt des letzteren zunimmt. 50 CC. Wasser mit 1 CC. Säure lösen 0,063 Grm. und 50 CC. mit 20 CC. Säure 0,271 Grm. oxals. Kupferoxyd. Oxalsäure.

Attfield (2) fand, daß der (nach einer Beobachtung von Robbins) in einer gemischten wässerigen Lösung von Blausäure und Wasserstoffhyperoxyd nach etwa 10 Tagen sich abscheidende, krystallinische Niederschlag aus Oxamid besteht. Er erklärt die Bildung desselben durch die Gleichung:  $2\text{HO}_2 + 2\text{C}_2\text{NH} = \text{C}_4\text{H}_4\text{N}_2\text{O}_4$ . Oxamid bildet sich nach Attfield auch beim Erhitzen eines Gemenges von Manganhyperoxyd und Cyankalium mit wenig Schwefelsäure. Auf Cyanäthyl scheint Wasserstoffhyperoxyd nicht einzuwirken. Oxamid.

W. Heintz (3) giebt über Darstellung und Eigenschaften der Aethyl- und Diäthyl-oxaminsäure Folgendes an: Die bei der Einwirkung der Aethylbasen auf Oxaläther nach dem Auskrystallisiren des Diäthyl-oxamids erhaltene Mutterlauge wird mit Aetskalk gesättigt und der gefällte oxals. Kalk mit Wasser ausgekocht. Das Filtrat setzt (durch Sublimation oder Behandlung mit Alkohol von beigemengtem Diäthyl-oxamid zu befreienden) äthyl-oxamins. Kalk in prismatischen Krystallen ab, während das diäthyl-oxamins. Salz in Lösung bleibt. Der äthyl-oxamins. Kalk,  $\text{N}(\text{C}_4\text{O}_4, \text{C}_4\text{H}_5, \text{H})\left\{\text{Ca}\right\}\text{O}_2 + 2\text{HO}$ , verliert bei Aethyl- und Diäthyl-oxaminsäure.

- (1) Zeitschr. anal. Chem. II, 21; Chem. Centr. 1863, 1068. —  
 (2) Chem. Soc. J. [2] I, 94; Chem. News VII, 155; im Ausz. Ann. Ch. Pharm. CXXVIII, 128; Zeitschr. Chem. Pharm. 1868, 289, 453; J. pr. Chem. XC, 478 [wo irrthümlich A. Field (statt Attfield) als Verf. genannt ist]; Chem. Centr. 1868, 895; Bull. soc. chim. 1864, 39; J. pharm. [3] XLV, 313. — (3) Ann. Ch. Pharm. CXXVII, 43; Chem. Centr. 1864, 57; Bull. soc. chim. VI, 31.

Aethyl- und  
Diäthyl-  
Oxaminsäure.

100 bis 110° nur langsam das Krystallwasser, löst sich nicht in Aether, kaum in Alkohol und nur schwer in Wasser; 100 Th. Wasser von 17°,5 lösen 3,17 Th. Salz. Zersetzt man die kochende Lösung mit unzureichender Oxalsäure, so liefert das im Wasserbad in einer mit Papier bedeckten Schale verdampfte Filtrat die *Aethyloxaminsäure*,  $N, C_4O_4, C_4H_5, \begin{smallmatrix} H \\ H \end{smallmatrix} \bigg\} O_2$ , als wolliges, aus biegsamen Nadeln bestehendes Sublimat. Die Säure löst sich leicht in Wasser, Alkohol und Aether, reagirt stark sauer, schmilzt bei 120° und krystallisirt beim freiwilligen Verdunsten der wässerigen Lösung in übereinander gelagerten sechseitigen Tafeln mit zwei Winkeln von 108° und vier von 126°. Durch Kalilauge wird sie sehr leicht, durch Säuren schwieriger unter Bildung von Oxalsäure und einer flüchtigen Base zersetzt; Ammoniak bewirkt keine Zersetzung. — Bei weiterer Concentration der Lösung, aus welcher der Äthyloxamins. Kalk krystallisirte, setzt sich *diäthyloxamins. Kalk*,  $N, C_4O_4, (C_4H_5)_2 \begin{smallmatrix} \\ Ca \end{smallmatrix} \bigg\} O_2 + 2 HO$ , in warzigen Krystalldrusen ab, welche durch Umkrystallisiren aus Alkohol zu reinigen sind. Das Salz wird bei 100 bis 110° wasserfrei. Mit Oxalsäure zersetzt, liefert es die *Diäthylloxaminsäure*,  $N, C_4O_4, (C_4H_5)_2 \begin{smallmatrix} H \\ H \end{smallmatrix} \bigg\} O_2$ , welche schon bei 100° in langen Nadeln langsam sublimirt, zweckmässig aber durch Krystallisation aus Aether gereinigt wird. Sie löst sich leicht in Alkohol, Aether und Wasser, krystallisirt aus letzterem in grossen schiefen rhombischen Säulen von 106°28', schmilzt etwas über 80° und verhält sich gegen Alkalien und Säuren analog wie die Aethyloxaminsäure.

Mellithsäure.

H. Kolbe (1) hat nachstehende, Seine Ansicht über die chemische Constitution der Mellithsäure und einiger ihrer Derivate ausdrückende Formeln zu begründen gesucht:

(1) Ann. Ch. Pharm. CXXV, 201 (vgl. auch Ann. Ch. Pharm. CXXVI, 125); Chem. Centr. 1863, 978.

Mellithsäure $2\text{HO}, \text{C}_6\text{O}_4, \text{O}_2$	Paramid $(\text{C}_6\text{O}_4)_2 \left\{ \begin{smallmatrix} \text{H}_2 \\ \text{H}_2 \end{smallmatrix} \right\} \text{N}_2$	Argentammon- Argento-Paramid $(\text{C}_6\text{O}_4)_2 \left\{ \begin{smallmatrix} (\text{H}_2\text{Ag})\text{N} \\ \text{Ag} \end{smallmatrix} \right\} \text{N}_2$	Mellithsäure.
Euchronsäure $(\text{C}_6\text{O}_4)_2 \left\{ \begin{smallmatrix} \text{H}_2 \\ \text{H}_2 \end{smallmatrix} \right\} \text{N}_2, \text{O}_2, 2\text{HO}$	Euchron $(\text{C}_6\text{O}_4)_2 \left\{ \begin{smallmatrix} \text{H}_2 \\ \text{H}_2 \end{smallmatrix} \right\} \text{N}_2, \text{O}, \text{HO}$	Paramidsäure $(\text{C}_6\text{O}_4)_2 \left\{ \begin{smallmatrix} \text{H}_2 \\ \text{H}_2 \end{smallmatrix} \right\} \text{N}_2, (\text{H}_2\text{N})\text{O}, \text{HO}.$	

A. Kekulé (1) und C. Weltzien (2) bemerken hierzu, daß die für die Euchronsäure gewählte Formel nur in der Form sich unterscheide von der schon früher von Weltzien (3) wie von Limpricht (4) aufgestellten. Bezüglich des als Imid der Mellithsäure zu betrachtenden Paramids hält Weltzien die Formel  $\text{C}_6\text{O}_4 \left\{ \begin{smallmatrix} \text{H} \\ \text{H} \end{smallmatrix} \right\} \text{N}$  für die richtigere.

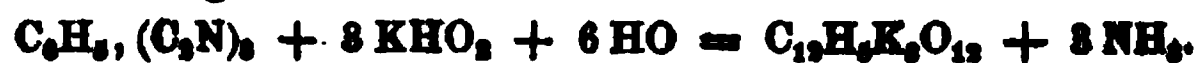
M. Simpson (5) hat durch Zersetzung von Tricyanallyl mit Kali eine neue dreibasische Säure von der Formel  $\text{C}_{12}\text{H}_8\text{O}_{12}$  erhalten. Kekulé (6) bezeichnet sie als *Carballylsäure*. Man erhitzt 1 Aeq. Tribromallyl,  $\text{C}_6\text{H}_3\text{Br}_3$ , und 3 Aeq. reines Cyankalium mit viel Alkohol 16 Stunden lang in einer verschlossenen Flasche auf  $100^\circ$  und kocht dann die abgegossene alkoholische Lösung mit Kalihydrat, so lange sich noch Ammoniak entwickelt. Nach dem Abdestilliren des Alkohols wird das bleibende Kalisalz mit Salpetersäure zersetzt, die eingetrocknete Masse mit Alkohol ausgezogen und die nach dem Verdunsten des Alkohols bleibende Säure zuerst in das Ammoniaksalz und dann in das schwer lösliche Silbersalz umgewandelt. Durch Zersetzung des letzteren mit Schwefelwasserstoff

Carballyl-  
säure.

(1) Ann. Ch. Pharm. CXXV, 375; Chem. Centr. 1863, 981. —  
 (2) Ann. Ch. Pharm. CXXVI, 122; Chem. Centr. 1863, 981; Bull. soc. chim. V, 180. — (3) System. Zusammenstellung organ. Verb. 198. —  
 (4) Lehrb. d. org. Chem. 1096. — (5) Lond. R. Soc. Proc. XII, 236; Ann. ch. phys. [3] LXVIII, 217; Bull. soc. chim. V, 508; Chem. Centr. 1863, 494; Zeitschr. Chem. Pharm. 1863, 233; J. pr. Chem. LXXXVIII, 312; Ann. Ch. Pharm. CXXVIII, 351. — (6) Lehrb. d. org. Chem. II, 187.

Carballylsäure.

erhält man die Säure rein. Sie ist krystallisirbar, löst sich leicht in Wasser, Alkohol und Aether, schmeckt angenehm sauer, schmilzt bei  $158^{\circ}$  und zersetzt sich in höherer Temperatur. Die wässerige Lösung giebt mit Bleizucker einen reichlichen, in concentrirter Essigsäure löslichen Niederschlag. Die Lösung der neutralisirten Säure wird wie die Bernsteinsäure durch Eisenchlorid rothbraun gefällt; mit Chlorbaryum oder Chlorcalcium entstehen erst auf Zusatz von Alkohol Niederschläge. Das Silbersalz entspricht der Formel  $C_{12}H_5Ag_3O_{12}$ . — Die alkoholische, das Tricyanallyl enthaltende Lösung liefert durch Verdampfen eine schwarze theerartige Masse, welcher Aether eine braune in Wasser leicht lösliche Flüssigkeit entzieht. Letztere erzeugt mit Natrium erhitzt Cyannatrium; mit Kali oder Salzsäure behandelt zerfällt sie in Ammoniak und in die neue Säure. Die Bildung der Carballylsäure erfolgt nach der Gleichung:



Sebaminsäure.

Nach Versuchen von K. Kraut (1) erhält man die Sebaminsäure,  $C_{20}H_{19}NO_6$ , durch trockene Destillation des neutralen sebacyls. Ammoniaks, Lösen des Destillats in wässerigem Ammoniak und Umkrystallisiren der durch Salzsäure gefällten Säure aus kochendem Wasser. Sie bildet eine krystallinische weiße Masse, die erst nach längerem Kochen mit concentrirter Kalilauge Ammoniak entwickelt und kohlen. Kalk zersetzt, unter Bildung eines in Wasser wenig löslichen Kalksalzes. Beim Erhitzen von sebamins. Natron mit Chlorbenzoyl bildet sich, neben Chlornatrium, ein in Aether lösliches, in Wasser, Ammoniak und kohlen. Natron unlösliches und beim Schmelzen mit Kali Ammoniak entwickelndes Oel.

Glycolsäure.

E. Drechsel (2) hat die durch Oxydation von Alko-

(1) Arch. Pharm. [2] CXVI, 40. — (2) Ann. Ch. Pharm. CXXVII, 150; im Auss. J. pr. Chem. XC, 318; Chem. Centr. 1864, 6; Bull. soc. chim. VI, 141.

bei entstehende Glycolsäure bezüglich ihrer Eigenschaften <sup>Glycolsäure</sup> genauer untersucht. Die Darstellung der Säure geschah nach folgendem von Lautemann (1) angegebenen Verfahren. Eine Mischung von 500 Grm. 90grädigem Alkohol und 440 Grm. Salpetersäure von 1,33 spec. Gew. läßt man in einem lose verschlossenen Stöpselcylinder zuerst im warmen Zimmer, bis kleine Gasbläschen auftreten, dann in Wasser von 20° stehen, bis nach einigen Tagen die lebhafter gewordene Gasentwicklung beendet ist. Die saure Flüssigkeit wird, in vielen kleinen Schalen vertheilt, bei mäßiger Wärme zum Syrup verdampft, letzterer in viel Wasser gelöst und in der Siedehitze mit kohlens. Kalk neutralisirt. Das beim Erkalten des Filtrats sich ausscheidende Gemenge von glycols. Kalk, Glyoxal und glyoxyla. Kalk wird zur Zersetzung der beiden letzteren mit Kalkmilch gekocht, das heiße Filtrat mit Kohlensäure behandelt und der ausgeschiedene glycols. Kalk durch Füllen mit Oxalsäure und Sättigen der sauren heißen Lösung mit kohlens. Blei in leicht krystallisirendes glycols. Blei verwandelt. Zersetzt man letzteres in heißer wässriger Lösung mit einer unzureichenden Menge verdünnter Schwefelsäure, so liefert die zum Syrup verdampfte Lösung durch wiederholte Behandlung mit wasserfreiem Aether und Abdestilliren des letzteren die reine Glycolsäure als farblose dickliche Flüssigkeit, welche an der Luft, leichter, über Schwefelsäure krystallinisch erstarrt und bei langsamem Verdunsten der ätherischen Lösung im Exsiccator in regelmäßigen Krystallen anschießt. Die über Schwefelsäure getrockneten Krystalle entsprechen der Formel  $C_4H_4O_6$ . Die Säure schmeckt stark sauer, löst sich leicht in Wasser, Alkohol und Aether, schmilzt bei 78 bis 79°, bleibt nach dem Erkalten längere Zeit flüssig, erstarrt aber unter Wärmeentwicklung bei Berührung mit einem festen

(1) Kolbe's Lehrb. d. org. Chem. I, 678.

**Glycolsäure.** Körper zu einer krystallinischen Masse. Die krystallisirte Säure zerfließt nur an sehr feuchter Luft; die zerflossene Masse bildet an trockener Luft wieder große, regelmäßige Krystalle. Sofern die aus Hippursäure oder Knallquecksilber abstammende Säure als nicht krystallisirbar, die aus Tartronsäure, Amidoessigsäure und Monochloressigsäure dargestellte aber als sehr zerfließlich beschrieben ist, während die Säure aus Alkohol bei trockener Witterung an der Luft höchstens oberflächlich feucht wird, vermuthet Drechsel die Existenz zweier isomerer Glycolsäuren. Ueber  $100^{\circ}$  kommt die krystallisirte Säure in's Sieden, indem mit steigender Temperatur wässrige Glycolsäure, bei  $150^{\circ}$  aber mit stark riechenden Dämpfen eine öartige Flüssigkeit übergeht, welche letztere zu einem zerfließlichen Krystallbrei erstarrt. Bei längerem Schmelzen im Wasserbad verwandelt sich die krystallisirte Säure in einen klaren, nach dem Erkalten zähen, unkristallisirbaren Syrup, der mit Aether fest und undurchsichtig wird, ohne sich merklich darin zu lösen und seinem Verhalten wie seiner Zusammensetzung nach aus einem Gemenge von unveränderter Glycolsäure mit Glycolid besteht. Das Zinksalz der so erhaltenen syrupartigen Säure krystallisirt in mikroskopischen vier- oder sechseitigen Tafeln; das der krystallisirten Säure in kleinen, gut ausgebildeten Nadeln; beide entsprechen der Formel  $C_4H_5ZnO_6 + 2HO$ , werden bei  $130^{\circ}$  wasserfrei und lösen sich bei  $15^{\circ}$  in 34 Th. Wasser. Auch die Bleisalze beider Säuren haben gleiche Zusammensetzung,  $C_4H_5PbO_6$ , und dieselbe Löslichkeit (bei  $15^{\circ}$  in 33,1 bis 35,9 Th. Wasser; das Bleisalz der aus Oxalsäure erhaltenen Glycolsäure löst sich, wie auch Schulze fand, in 31,1 Th. Wasser), aber das der krystallinischen Säure bildet monoklinometrische, theils säulenförmige, theils durch Vorwalten von  $\infty P \infty$  tafelartige Krystalle von der Combination:  $0P \cdot \infty P \cdot \infty P \infty$ , bei denen der schiefe Axenwinkel  $= 82^{\circ}36'$ ,  $\infty P : \infty P$  im klinodiagonalen Hauptschnitt  $= 78^{\circ}6'$  und  $0P : \infty P = 94^{\circ}40'$  ist, während das Bleisalz

der syrupartigen Säuren in spiefsigen, scheinbar dem rhombischen System angehörenden Krystallen anschiefst. Das Silbersalz der krystallinischen Säure,  $C_4H_3AgO_6 + HO$ , verliert bei  $100^\circ$  4,3 pC. Wasser und krystallisirt leicht, das der syrupartigen Säure ist so leicht zersetzbar, daß es nicht rein erhalten werden kann. — Kolbe (1) erörtert die Gründe, welche nach Ihm dafür sprechen, die Isomeren der Glycolsäure durch die Formeln:

Oxymethylkohlenensäure



Methoxylkohlenensäure



auszudrücken. Er vermuthet, die aus der Monochloressigsäure und Amidoessigsäure hervorgehende Glycolsäure sei Oxymethylkohlenensäure, die durch directe Oxydation des Alkohols gewonnene sei Methoxylkohlenensäure.

Erhitzt man, nach G. Schilling (2), Glycocoll mit 1 Aeq. Jodäthyl in zugeschmolzener Röhre einige Zeit im Wasserbad (besser auf  $115^\circ$  bis  $120^\circ$  im Paraffinbad), so erhält man beim Verdunsten der Lösung über Schwefelsäure spielsige, dem rhombischen System angehörende Krystalle, welche nach der Entfernung von beigemengtem Jod durch Schütteln mit Aether in wässeriger Lösung und Umkrystallisiren der Formel  $C_4H_4(C_4H_5)NO_4, HJ$  entsprechen. Die Verbindung reagirt sauer, löst sich leicht in Wasser, Alkohol und Aether und liefert mit Silberoxyd zersetzt, Krystalle von alkalischer Reaction, sehr leicht aber auch säulenförmige Krystalle von Glycocoll. Erhitzt man Glycocoll mit Jodmethyl 7 Stunden auf  $100^\circ$ , so scheiden sich beim Erkalten in Alkohol schwer lösliche, dem rhombischen System angehörende jodhaltige Krystalle von nicht ermittelbarer Zusammensetzung ab; die Mutter-

(1) Ann. Ch. Pharm. CXXVII, 159; Chem. Centr. 1864, 5. —

(2) Ann. Ch. Pharm. CXXVII, 97; J. pr. Chem. XCI, 128; Zeitschr. Chem. Pharm. 1863, 681; Chem. Centr. 1863, 801; Bull. soc. chim. VI, 140.



lange liefert wasserhelle, in Wasser und in Alkohol leicht lösliche rhombische Säulen, deren Analyse der Formel  $C_8H_{10}NO_4J$  entspricht. Schilling betrachtet den letzteren Körper als die Jodwasserstoffverbindung der Dimethylamidoessigsäure.

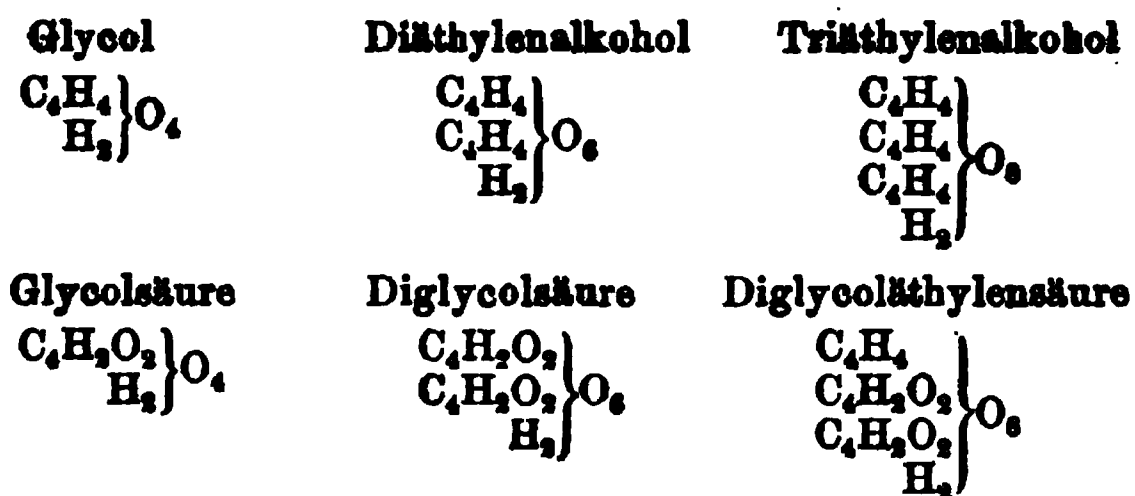
Diglycol-  
säure.

A. Wurtz (1) hat, im Zusammenhang mit dem Aethylenoxyd und den Polyäthylenalkoholen (siehe diese), auch Näheres über die schon im Jahresberichte f. 1860, 442 erwähnte, durch Einwirkung von Salpetersäure auf Diäthylenalkohol neben Oxal- und Glycolsäure entstehende *Diglycolsäure* mitgetheilt. Nachstehendes ist eine Ergänzung des früheren Berichts. Die Diglycolsäure,  $C_8H_8O_{10} + 2HO$ , krystallisirt nach Friedel's Bestimmung in unvollkommen ausgebildeten geraden rhombischen Prismen von  $107^{\circ}36'$ , deren spitze Winkel durch zwei Flächen abgestumpft sind, von welchen die eine zu den Flächen des Prismas einen Winkel von  $69^{\circ}58'$  bildet. Die Fläche der optischen Axen ist der kleinen Diagonale der Basis des Prismas parallel. Mit concentrirter Jodwasserstoffsäure längere Zeit auf  $100^{\circ}$  erhitzt zerfällt die Diglycolsäure theilweise nach der Gleichung:  $(C_4H_5O_5)_{\frac{1}{2}}O_6 + 4HJ = J_4 + 2C_4H_4O_4 + 2HO$ ,

unter Ausscheidung von Jod in Essigsäure. — Erhitzt man neutrales diglycols. Ammoniak (wie es durch Zersetzung des Kalksalzes in der Siedehitze mit überschüssigem kohlen. Ammoniak und Verdampfen des Filtrats erhalten wird) auf  $120^{\circ}$ , so entsteht saures diglycols. Ammoniak,  $C_8H_9NO_{10}$ , welches, wie schon Heintz (2) fand, durch Destillation bei etwa  $250^{\circ}$  unter Verlust von 2 Mol. Wasser in *Diglycolimid*,  $C_8H_5NO_8$ , übergeht. Dieses schmilzt bei  $142^{\circ}$ , löst sich bei  $14^{\circ}$  in etwa 57 Th., leichter in heißem Wasser und krystallisirt aus Alkohol in prachtvollen, farblosen Nadeln. — Durch Einwirkung von Salpetersäure

(1) Ann. ch. phys. [8] LXIX, 342. — (2) Jahresber. f. 1862, 291 und in diesem Bericht S. 363 ff.

auf Triäthylenalkohol entsteht nach Wurtz eine mit der Diglycolsäure verwandte Säure, die *Diglycoläthylensäure*. Beim wiederholten Verdampfen des Alkohols mit Salpetersäure erhält man einen krystallinischen Rückstand, der in der Siedehitze mit Kalk neutralisirt zuerst harte Krystalle von diglycols. Kalk (wahrscheinlich aus beigemengtem Diäthylenalkohol entstanden) und dann feine asbestartige Nadeln von *diglycoläthylens. Kalk* absetzt. Das trockene Salz entspricht der Formel  $C_{12}H_8Ca_2O_{12}$ ; das krystallisirte Salz enthält Krystallwasser, von welchem bei  $100^\circ$  21,7 pC. entweichen. Das Silbersalz,  $C_{12}H_8Ag_2O_{12}$ , ist ein weißes krystallinisches Pulver; die daraus durch Zersetzung mittelst Schwefelwasserstoff erhaltene freie Säure,  $C_{12}H_{10}O_{12}$ , bildet einen stark sauren, im leeren Raum zu einer krystallinischen Masse erstarrenden Syrup. Ein saures Kalisalz,  $C_{12}H_9KO_{12}$ , erhält man durch theilweise Sättigung in kleinen, in Wasser ziemlich löslichen blätterigen Krystallen. Die Beziehungen der Glycolsäure, Diglycolsäure und Diglycoläthylensäure zu den entsprechenden Alkoholen ergeben sich aus nachstehenden Formeln:



Die durch weitere Oxydation des Triäthylenalkohols möglicherweise entstehende Triglycolsäure würde isomer mit der Citronensäure sein.

W. Heintz (1) hat, wie schon im Jahresber. f. 1862, 291 kurz erwähnt ist, die Producte der trockenen Destil-

(1) Ann. Ch. Pharm. CXXVIII, 129; im Auss. Zeitschr. Chem. Pharm. 1864, 48; Arch. Pharm. [2] CXVII, 1; Chem. Centr. 1864, 118.

**Diglycol-  
säure.**

tion der Diglycolsäure und des sauren diglycols. Ammoniaks untersucht. Die entwässerte Diglycolsäure schmilzt bei etwa  $148^{\circ}$  und zerfällt über  $250^{\circ}$  nur zum kleineren Theil in Glycolsäure, Dioxymethylen, Kohlensäure, Kohlenoxyd, Kohle und Wasserstoff (wahrscheinlich auch Methylen), während der grössere Theil unverändert überdestillirt. Das bei der Destillation des sauren diglycols. Ammoniaks (neben Wasser, Ammoniak und etwas unzersetztem Salz) übergehende krystallinisch erstarrende saure Product,  $C_8H_5NO_6$ , bezeichnet Heintz (wie auch Wurtz) als *Diglycolimid*. Es wird durch Umkrystallisiren aus heissem Alkohol leicht rein erhalten und bildet seideglänzende, oft mehrere Zoll lange prismatische Krystalle, die sich nur schwer in Aether, aber leicht in heissem Wasser oder Alkohol lösen, in gelinder Wärme schmelzen und schon bei  $100^{\circ}$  langsam sublimiren. Es krystallisirt ohne Veränderung aus heisser Salzsäure, wird durch Platinchlorid nicht gefällt, entwickelt aber mit concentrirter Kalilauge sogleich Ammoniak. Eine der Formel  $C_8H_4AgNO_6$  entsprechende Silberverbindung erhält man als krystallinischen Niederschlag durch Fällung des Diglycolimids in heisser concentrirter Lösung mit salpeters. Silber unter Zusatz von etwas Ammoniak. Uebersättigt man Diglycolimid vorsichtig mit warmem Barytwasser, so liefert die mit Kohlensäure behandelte, filtrirte und verdampfte Lösung einen amorphen Rückstand, welcher an heissen Alkohol (neben Diglycolimid) *Diglycolaminsäure* abgibt. Der in Alkohol unlösliche Theil besteht aus *diglycolamins. Baryt*,  $C_8H_5BaNO_6 + HO$ , der durch Uebergiessen der concentrirten wässerigen Lösung mit Alkohol in kleinen, wie es scheint schiefen rhombischen Prismen krystallisirt erhalten werden kann. Das Salz ist neutral, löst sich ziemlich leicht in Wasser, nicht in Alkohol oder Aether, zersetzt sich oberhalb  $145^{\circ}$  und zerfällt beim anhaltenden Kochen der wässerigen Lösung (leichter bei Barytüberschuss) unter Ammoniakentwicklung in Diglycolsäure, die zum Theil

als Barytsalz niederfällt. Die (mit der Diglycolamidsäure isomere) *Diglycolaminsäure*,  $C_8H_7NO_8$ , wird dargestellt durch Zersetzung des Barytsalzes mit etwas weniger als 1 Aeq. Schwefelsäure, Verdampfen im leeren Raum und Umkrystallisiren der Säure zuerst aus Alkohol, dann aus Wasser. Sie bildet luftbeständige unsymmetrische rhombische Prismen mit dem Winkel von  $84^{\circ}15'$ . In heissem Wasser ist sie leicht löslich, weniger in kaltem Wasser und in Alkohol, kaum in Aether; über  $125^{\circ}$  schmilzt sie zu einer beim Erkalten nur langsam undurchsichtig werdenden Masse. Beim Kochen mit Kalkmilch entsteht unter Ammoniakentwicklung diglycols. Kalk. Bestiglich der einerseits von Heintz, andererseits von Erlenmeyer (1) aufgestellten „Structur- oder relativen Constitutionsformeln“ der mit der Asparaginsäure isomeren Diglycolamin- und Diglycolamidsäure müssen wir auf die Abhandlung verweisen. Von der Asparaginsäure unterscheidet sich die erstere durch die Bildung von Diglycolsäure beim Kochen mit Basen; die Diglycolamidsäure aber durch ihre (bestimmt verschiedene) Löslichkeit (2) und auch dadurch, daß sie in grossen (zolllangen) Krystallen erhalten werden kann.

H. Debus (3) hat einige Verbindungen der (zur Oxalsäure wie schweflige Säure zu Schwefelsäure, zur Glycolsäure wie der gewöhnliche Aldehyd zum Alkohol sich verhaltenden) *Glyoxylsäure*,  $C_4H_2O_6$ , untersucht. Eine Verbindung von *glyoxyla* und *schwefligs. Natron*,  $C_4HNaO_6 + S_2HNaO_6$ , bildet sich beim Vermischen von 3 Vol. einer concentrirten Lösung von saurem schwefligs. Natron mit 1 Vol. einer syrupdicken Lösung von Glyoxylsäure nach 1 bis 2 Tagen als krystallinischer Niederschlag, der

(1) Zeitschr. Chem. Pharm. 1864, 56. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1862, 287, 290. — (3) Ann. Ch. Pharm. CXXVI, 129; im Ausz. Lond. R. Soc. Proc. XII, 429; Ann. ch. phys. [3] LXVIII, 494; Bull. soc. chim. V, 473; Zeitschr. Chem. Pharm. 1863, 356; J. pr. Chem. XC, 280; Chem. Centr. 1864, 49.

*glyoxyls.*  
*alkal.*

aus wenig warmem Wasser umkrystallisirt werden kann. Das Salz ist leicht löslich in Wasser, entwickelt mit verdünnter Schwefelsäure schweflige Säure und wird durch essigs. Blei, aber nicht durch Kali oder Ammoniak gefällt. Ein Doppelsalz von *glyoxyls.* und *schwefligs. Kalk*,  $2(\text{C}_4\text{H}\text{CaO}_6 + \text{S}_2\text{H}\text{CaO}_6) + 10\text{HO}$ , erhält man durch Behandlung von in wenig Wasser vertheiltem glyoxyla. Kalk mit schwefligs. Gas und Stehen der verdampften Lösung im Exsiccator, in farblosen, leicht in Wasser löslichen Krystallen. Die Mutterlauge enthält freie Glyoxylsäure. Die der Glyoxylsäure homologe Säure  $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_6$  (vielleicht Brenztraubensäure) lässt sich durch Behandlung von Milchsäure mit Salpetersäure nicht darstellen, sofern nur Oxalsäure entsteht. Aus einer Mischung von gleichen Theilen Milchsäure und Alkohol erhält man dagegen, bei ähnlichem Verfahren wie zur Darstellung von Glyoxylsäure, ein Doppelsalz von *glyoxyls.* und *milchs. Kalk*,  $\text{C}_4\text{H}\text{CaO}_6 + \text{C}_6\text{H}_5\text{CaO}_6 + 2\text{HO}$ , in krystallinischen Krusten, die in Wasser schwerer löslich sind, als die einzelnen Kalksalze. Dasselbe Salz entsteht auch beim Vermischen concentrirter Lösungen beider Salze in äquivalenten Verhältnissen. Es zerfällt beim Kochen mit Kalkwasser in milchs., oxals. und glycols. Kalk; letztere entstehen nach der Gleichung:  $2\text{C}_4\text{H}\text{CaO}_6 + \text{CaHO}_2 = \text{C}_4\text{Ca}_2\text{O}_8 + \text{C}_4\text{H}_5\text{CaO}_6$ . Das Doppelsalz löst sich bei 18°,5 in 184 bis 187 Th. Wasser. — Eine gesättigte lauwarne Lösung von glyoxyla. Ammoniak erstarrt auf Zusatz einer concentrirten Lösung von Chlorcalcium zu einer durchsichtigen Gallerte, welche sich nach und nach in krystallisirten glyoxyla. Kalk umsetzt. Versetzt man dagegen die Lösung des glyoxyla. Ammoniaks mit einer Mischung von Chlorcalcium und essigs. Ammoniak (oder mit essigs. Kalk und etwas freiem Ammoniak), so entsteht nach einiger Zeit ein weißer pulveriger Niederschlag, der eine der Formel  $3(\text{C}_4\text{H}\text{CaO}_6) + 2\text{NH}_3 + 2\text{HO}$  entsprechende Verbindung von glyoxyla. Kalk mit Ammoniak ist. Die nämliche Verbindung, aber

wasserfrei, erhält man durch Vermischen einer siedend gesättigten Lösung von glyoxyls. Kalk zuerst mit ein paar Tropfen Ammoniak, Filtriren und vollständiges Fällen des Filtrats mit Ammoniak. Sie ist schwer löslich in Wasser, aber leicht löslich in Essigsäure; die wässrige Lösung reagirt alkalisch und wird durch Kalkwasser nicht getrübt. Eine concentrirte Lösung von glyoxyls. Ammoniak giebt mit salpeters. Silber einen krystallinischen Niederschlag von glyoxyls. Silber; enthält die Lösung aber noch ein anderes Ammoniaksalz (z. B. salpeters. Ammoniak), so besteht der pulverige Niederschlag aus einer nach der Formel  $4 \text{C}_4\text{HAgO}_6 + 3 \text{NH}_3 - 6 \text{HO}$  zusammengesetzten Ammoniakverbindung. Aus einer Mischung von essigs. und glyoxyls. Ammoniak wird durch allmählig zugefügten Bleizucker eine der Formel  $7 \text{C}_4\text{HPbO}_6 + 2 \text{NH}_3 - 4 \text{HO}$  entsprechende Verbindung gefällt. Diese Ammoniakverbindungen sind, wie das glyoxyls. Ammoniak selbst, in der Wärme leicht zersetzbar. Die Kalkverbindung  $3 \text{C}_4\text{HCaO}_6 + 2 \text{NH}_3$  färbt sich mit Kalilauge eingetrocknet bei stärkerem Erhitzen prachtvoll hochroth und entfärbt sich dann wieder unter reichlicher Entwicklung von Ammoniak. — Jodwasserstoffsäure scheint bei 100 bis 110° auf glyoxyls. Kalk kaum einzuwirken. Behandelt man eine concentrirte Lösung von glyoxyls. Kalk wiederholt mit Schwefelwasserstoff, so entsteht auf Zusatz von Alkohol ein voluminöser Niederschlag, der nach dem Waschen mit Weingeist und Lösen in wenig Wasser im leeren Raum zu einer glasartigen spröden Masse eintrocknet. Die Zusammensetzung dieser Substanz entspricht der Formel  $\text{C}_8\text{H}_2\text{Ca}_2\text{O}_{10}\text{S}_2 + 6 \text{HO}$ ; sie läßt sich als das Kalksalz einer Säure betrachten, welche zur Glyoxylsäure in einem ähnlichen Verhältniß steht, wie die Essigsäure zur Thiacetsäure. Es entsteht nach der Gleichung  $2 (\text{C}_4\text{HCaO}_6 + 2 \text{HO}) + 2 \text{HS} = \text{C}_8\text{H}_2\text{Ca}_2\text{O}_{10}\text{S}_2 + 6 \text{HO}$ . Das gepulverte Salz verwandelt sich in Berührung mit Wasser in eine röthliche, fadenziehende Masse; die wässrige, Jod leicht aufnehmende

Glyoxyl-  
säure.

Lösung wird durch Quecksilberchlorid und essig. Zink weiß, durch essig. Blei und salpeters. Silber gelb, durch schwefels. Kupfer schwarz gefällt; Ammoniak giebt einen weißen flockigen Niederschlag und Kalkwasser zeigt dasselbe Verhalten wie mit glyoxyla. Kalk. Beim Kochen färbt sich die Lösung gelb, indem oxals. Kalk niederfällt und ein nicht krystallisirbares Kalksalz in Lösung bleibt. Sättigt man concentrirte Glyoxylsäure mit Schwefelwasserstoff und verdampft im Exsiccator, so erhält man eine äußerst leicht lösliche, von der Mutterlange nicht trennbare warzige Krystallmasse, wahrscheinlich die Säure  $C_2H_2O_4S_2$ . — Erwärmt man concentrirte Glyoxylsäure mit Zink, so bildet sich glyoxyla. Zink; der Wasserstoff der Säure wird aber nicht entwickelt, sondern bildet mit einem anderen Theil der Säure Glycolsäure:  $3 C_2H_2O_4 + Zn = 2 C_2H_2ZnO_4 + C_2Zn_2O_4$ . Ein Theil des glyoxyla. Zinks zersetzt sich in oxals. Salz. Das aus der so entstandenen Glycolsäure nach Ausfällung des Zinks mit Schwefelwasserstoff dargestellte Kalksalz hat die Formel  $C_2H_2CaO_4 + 3 HO$  und dieselbe Löslichkeit (100 Th. Wasser bei 12° lösen 0,88 bis 0,91 Salz), wie das Kalksalz der aus Alkohol bereiteten Säure. Brom wird von einer concentrirten Glyoxylsäurelösung langsam aufgenommen unter Bildung von Bromwasserstoff und Oxalsäure. Durch

die für die Glyoxylsäure gewählte Formel  $C_2O_2 \begin{matrix} H \\ | \\ O_4 \\ | \\ H \end{matrix}$  ver-  
sinnlicht Debus die zweiatomige Natur dieser Säure und ihre intermediäre Stellung zwischen der Glycol- und Oxalsäure.

Oxalsäure verwandelt sich nach A. H. Church (1) als Natronsalz mit Wasser und Natriumamalgam in Berührung

(1) Chem. Soc. J. [2] I, 801; Chem. News VIII, 19; Ann. Ch. Pharm. CXXX, 48; Zeitschr. Chem. Pharm. 1868, 426 (vgl. auch Erlenmeyer, Zeitschr. Chem. Pharm. 1868, 427); Chem. Centr. 1864, 60; Ann. ch. phys. [4] I, 126.

unter theilweiser Reduction in Glyoxylsäure:  $C_4H_2O_8 + H_2 = C_4H_2O_6 + 2HO$ . Leichter geht diese Umwandlung vor sich, wenn man eine grössere Quantität von oxals. Zink nebst einigen Stücken Zink mit Wasser übergießt und tropfenweise verdünnte Schwefelsäure zufügt. Erwärmt man nun das Gemenge mit einem geringen Ueberschuss an Kalkmilch und viel Wasser, so liefert das durch Kohlensäure vom Kalküberschuss befreite Filtrat beim Erkalten nadelförmige Krystalle von glyoxyls. Kalk,  $C_4H_2CaO_6 + 2HO$ , löslich in etwa 160 Th. kalten Wassers. Durch Kalkwasser wird aus diesem Salz ein weisses Pulver von der Formel  $C_4Ca_2O_6$  gefällt, welches beim Kochen mit Wasser nach der Gleichung  $2C_4H_2O_6 + 2HO = C_4H_2O_8 + C_4H_4O_6$ , Oxalsäure und Glycolsäure liefert. Eine reichlichere Menge freier Glyoxylsäure erhält man durch Schütteln der mit Schwefelsäure angesäuerten und concentrirten Lösung der ursprünglich gebildeten Zinksalze mit Aether und Verdunsten des letzteren. Church hat damit dargethan, dass bei der von Schulze (1) zuerst beobachteten Bildung von Glycolsäure aus Oxalsäure bei nicht zu heftiger Reaction anfangs Glyoxylsäure entsteht, welche ihrerseits beim Kochen mit Kalkmilch, wie oben angedeutet, in Oxalsäure und Glycolsäure zerfällt. Erhitzt man eine grössere Menge Zink und verdünnte Schwefelsäure unter allmählichem Zusatz von Oxalsäure einige Stunden lang bis zur Bildung neutraler Zinksalze und kocht dann das Ganze mit überschüssiger Kalkmilch, so liefert das mit Kohlensäure behandelte Filtrat beim Verdampfen zuerst eine reichliche Krystallisation von glycols. Kalk,  $C_4H_2CaO_6 + HO$ , während ein anderes sehr leicht in Wasser lösliches Kalksalz in der Mutterlauge bleibt. Die aus diesem letzteren Kalksalz mittelst Schwefelsäure abgeschiedene Säure ist löslich in Wasser, krystallisirt leicht,

Glyoxyl-  
säure.

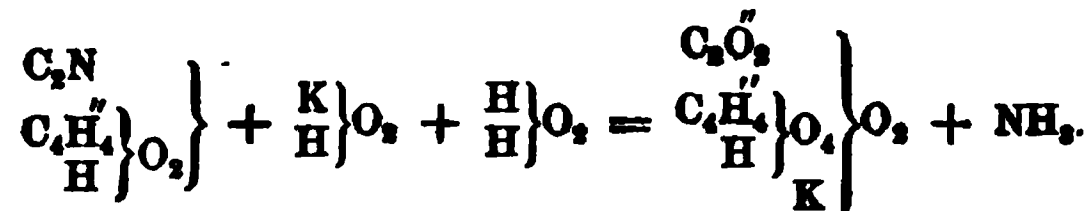
(1) Jahresber. f. 1862, 284.



schmilzt über 100° und verdampft langsam beim Kochen der wässrigen Lösung. Die Analyse der Säure entspricht der Formel  $C_4H_4O_4$ , die des Kalksalzes der Formel  $C_4H_2CaO_4 + HO$ . Church betrachtet diesen merkwürdigen, mit der Essigsäure isomeren Körper als den (bis jetzt noch fehlenden) ersten Aldehyd des Glycols. — Bernsteinsäure, Korksäure und Phtalsäure erleiden wie es scheint durch Einwirkung von Wasserstoff im Entstehungszustand eine analoge Veränderung, wie die Oxalsäure.

Milchsäure.

J. Wislicenus (1) hat, im Anschluß an seine früheren Untersuchungen (2), weitere Beiträge zur Geschichte der Milchsäure geliefert. Von der von ihm für die Milchsäure aufgestellten (neben Carbonyl die Atomgruppe  $C_4H_4 \begin{smallmatrix} \text{O}_2 \\ \text{H} \end{smallmatrix}$  als Radical enthaltenden) Formel ausgehend, versuchte Er mit Erfolg die Synthese der „Aethylenmilchsäure“, nach der Gleichung :



durch Behandlung eines dem Glycolchlorhydrin entsprechenden Cyanürs mit Alkalien. Dieses Cyanür,  $C_2N, C_4H_4 \begin{smallmatrix} \text{O}_2 \\ \text{H} \end{smallmatrix}$ , entsteht neben braunen, secundären Zersetzungsproducten bei fünfstündigem Erhitzen von 1 Mol. Glycolchlorhydrin (Aethylenmonhydratchlorür) mit 1 Mol. reinem Cyankalium auf 100°. Die Lösung der gebildeten Masse hinterläßt das (jedoch nicht ganz reine) Aethylenmonhydratcyanür als braunen, durch wiederholtes Lösen in Aetheralkohol hellgelb werdenden, nicht flüchtigen Sy-

(1) Ann. Ch. Pharm. CXXVIII, 1; im Ausz. J. pr. Chem. LXXXIX, 248; Zeitschr. Chem. Pharm. 1868, 577; Chem. Centr. 1868, 1009, 1034; Ann. ch. phys. [4] I, 481; Bull. soc. chim. VI, 868. — (2) Jahresber. f. 1862, 298.

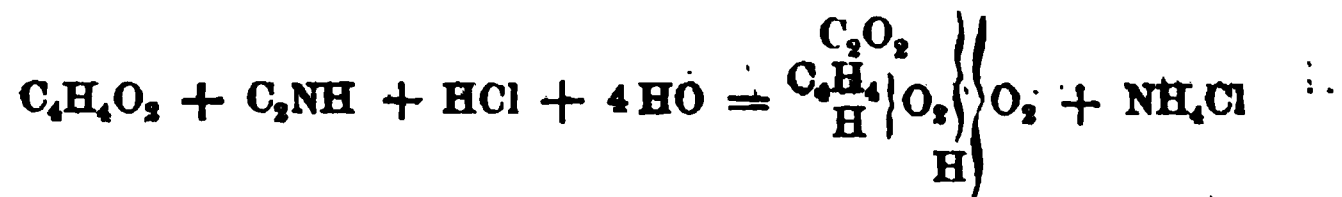
rup. Es bildet sich auch, mit denselben Eigenschaften, durch Erhitzen eines mit Alkohol befeuchteten Gemenges von glycolschwefels. Baryt und Cyankalium. Kocht man dieses Cyanür mit nach und nach zugefügter Natronlauge, bis auf weiteren Zusatz kein Ammoniak mehr entwickelt wird, so bleibt nach dem Verdampfen der mit Kohlensäure neutralisirten Lösung ein in absolutem Alkohol lösliches, amorphes und zerfließliches Natronsalz, dessen in Aether lösliche syrupartige Säure alle Eigenschaften der Milchsäure besitzt. Von dem aus dieser Säure dargestellten Zinksalz ist ein kleiner Theil in Alkohol unlöslich und krystallisirt aus Wasser in Gestalt des gewöhnlichen milchs. Zinks; der in Alkohol lösliche Theil hat die Zusammensetzung und die Eigenschaften des paramilchs. (fleischmilchs.) Zinks,  $C_6H_5ZnO_6 + 2HO$ . Wislicenus hat damit nachgewiesen, daß die Paramilchsäure (oder Aethylenmilchsäure) Aethylen enthält. Von der Vermuthung ausgehend, daß die gewöhnliche Milchsäure statt des Aethylens das damit isomere Aethyliden des Aldehyds enthalte (eine Vermuthung, welche durch die Thatsache unterstützt wird, daß diese Säure Aldehyd bei der Destillation liefert und auch aus Aldehyd durch Vermittelung des Alanins darstellbar ist), versuchte Wislicenus auch deren künstliche Erzeugung aus Aldehyd auf analogem Wege wie die Paramilchsäure, durch Einwirkung von Cyankalium auf

*Aethylidenmonäthylorydchlorür*,  $C_6H_9O_2Cl = \begin{matrix} C_4H_4' \\ C_4H_5 \end{matrix} \left\{ \begin{matrix} O_2 \\ Cl \end{matrix} \right\}$ , wel-

ches nach Wurtz und Frapolli (1) durch Einwirkung von trockenem Chlorwasserstoff auf ein Gemisch von Aldehyd mit absolutem Alkohol entsteht. Beim Erhitzen dieses Chlortürs mit 1 Mol. Cyankalium auf  $100^\circ$ , für sich wie mit absolutem Alkohol, bildet sich ein dunkelbrauner, in Alkohol löslicher Syrup, aus welchem das erwartete

(1) Jahresber. f. 1858, 290.

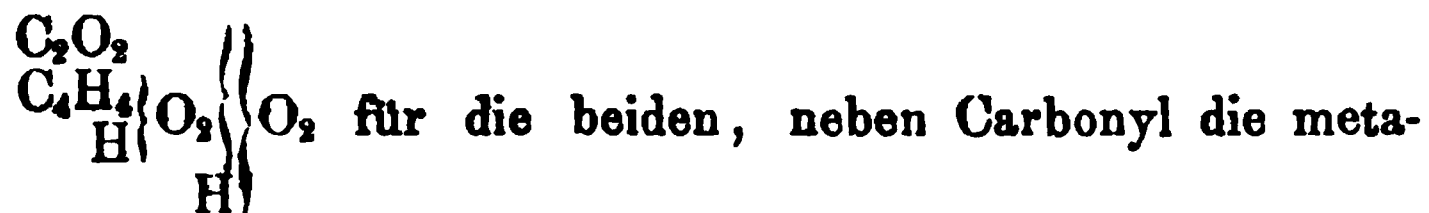
**Milchsäure.** Cyanür  $C_2N$ ,  $C_4H_4$ ,  $C_4H_5$ ,  $O_2$ , sich nicht rein abscheiden läßt, der aber, mit alkoholischer Kalilauge bis zum Aufhören der Ammoniakentwicklung gekocht, ein in Alkohol lösliches syrupartiges Kalisalz lieferte, aus welchem durch geeignete Behandlung ein in Wasser krystallisirbares Kalksalz und aus diesem das Zinksalz der gewöhnlichen Milchsäure,  $C_6H_5ZnO_6 + 3HO$ , erhalten wurde, neben einem syrupartigen Zinksalz, dessen Identität mit äthylmilchs. Zink zweifelhaft bleibt, ebenso wie die Thatsache, daß hierbei statt Aethylmilchsäure vorzugsweise gewöhnliche Milchsäure auftritt, unerklärt ist. Lieben's *Aethylidenoxychlorür*,  $(C_4H_4)_2Cl_2O_2$  (1), wirkt nicht für sich, wohl aber bei Gegenwart von absolutem Alkohol auf Cyankalium ein und aus dem mit Kali behandelten Product läßt sich ebenfalls etwas gewöhnliches milchs. Zink und amorphes Salz gewinnen. Leichter gelingt die Synthese der Milchsäure durch Einwirkung von Salzsäure auf eine Mischung von Blausäure und Aldehyd. Ueberläßt man ein Gemenge von 16 Grm. Aldehyd, 10 Grm. wasserfreier Blausäure und 64 Grm. 22procentiger Salzsäure sich selbst, bis nach etwa 14 Tagen keine Krystalle von Salmiak mehr abgeschieden werden, so enthält die davon abfiltrirte farblose Flüssigkeit, neben Aldehyd, Blausäure und ziemlich viel Ameisensäure, auch gewöhnliche Milchsäure, welche letztere nach der Gleichung :



entstanden ist. Die Menge der Milchsäure wird durch einen größeren Gehalt der Mischung an Blausäure und Salzsäure vermehrt, in der Art, daß der Aldehyd vollständig in dieselbe übergeht. Erhitzt man das Gemenge von Aldehyd, Blausäure und Salzsäure in zugeschmolzenen

(1) Jahresber. f. 1858, 291.

Röhren auf 100°, so scheidet sich neben Salmiak auch <sup>Milchsäure.</sup> Aldehydharz ab und die dunkelbraune Lösung enthält, neben Ameisensäure, ebenfalls Milchsäure. Bezüglich der von Wislicenus weitläufig entwickelten theoretischen Gründe, welche ihn zur Annahme der Formel



mere Atomgruppe Aethylen und Aethyliden,  $\text{C}_4\text{H}_4$ , enthaltenden Milchsäuren bestimmen, müssen wir auf die Abhandlung verweisen. — Ein Gemenge von Aethylen und Chlorkohlenoxyd verdichtet sich, nach E. Lippmann (1), im Sonnenlicht (langsamer im Tageslicht) zu einer farblosen Flüssigkeit, welche sich in Wasser unter Bildung von Salzsäure und Chlorpropionsäure (durch Analyse des Barytsalzes  $\text{C}_6\text{H}_4\text{ClBaO}_4$  nachgewiesen) löst. Aus der so erhaltenen Chlorpropionsäure wurde durch Erhitzen mit Barytwasser und Verdampfen mit Chlorzink ein Zinksalz von den Eigenschaften des fleischmilchs. Zinks dargestellt. Der durch Addition von Chlorkohlenoxyd und Aethylen entstehende Körper ist demnach Chlorlactyl,  $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2, \text{Cl}_2$ .

Wislicenus (2) hat ferner die Pyrotraubensäure, <sup>Pyrotraubensäure.</sup>  $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_6$ , in Milchsäure,  $\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_6$ , umgewandelt. Die wässrige Lösung von wiederholt rectificirter Pyrotraubensäure entwickelt mit Natriumamalgam (etwas mehr als 2 At. Natrium auf 1 Mol. Säure enthaltend) nur wenig Wasserstoff und die alkalisch gewordene Lösung giebt an Aether, nach dem Uebersättigen mit Salzsäure und Verdampfen zur Trockene, gewöhnliche Milchsäure ab, welche von einem

(1) Wien. Acad. Ber. XLVIII (2. Abth.), 569; Ann. Ch. Pharm. CXXIX, 81; J. pr. Chem. XCII, 52; Zeitschr. Chem. Pharm. 1864, 163 (Bemerk. von E. Erlenmeyer 168); im Ausz. Chem. Centr. 1864, 529; Ann. ch. phys. [4] I, 485; Bull. soc. chim. VI, 367; Instit. 1864, 69. — (2) Ann. Ch. Pharm. CXXVI, 225; Zeitschr. Chem. Pharm. 1863, 393; J. pr. Chem. XC, 183; Chem. Centr. 1863, 1034; Bull. soc. chim. V, 472.

Pyrotrauben-  
säure.

geringen Salzsäuregehalt durch Schütteln mit kohlens. Silber und Behandeln des Filtrats mit Schwefelwasserstoff befreit wird. Das daraus bereitete Zinksalz,  $C_6H_5ZnO_6 + 3HO$ , hat die Form des gewöhnlichen milchs. Zinks und löst sich bei  $10^\circ$  in 55,97 Th. Wasser. Außer Milchsäure bildet sich kein anderes Product. Sättigt man reine destillirbare Pyrotraubensäure mit Jodwasserstoff, so entsteht unter Abscheidung von Jod eine braune Flüssigkeit, welche nach mehrstündigem Erhitzen auf  $100^\circ$ , neben Wasser, Jod und Jodwasserstoff, *Propionsäure*,  $C_3H_5O_4$ , aber keine Acrylsäure enthält. Um festzustellen, ob bei dieser Reaction die Propionsäure aus vorher gebildeter Acrylsäure oder Milchsäure entsteht, behandelte Wislicenus 1 Mol. (mit 1 Vol. Wasser verdünnter) Pyrotraubensäure mit 1 Mol. Jodphosphor,  $PJ_2$ . Es entstand hierbei, wie mittelst Jodwasserstoff, nur Propionsäure. Der Destillationsrückstand enthielt neben Jodwasserstoff und Jod Phosphorsäure, aber keine phosphorige Säure. Es ergiebt sich hieraus, daß die Propionsäure der Gleichung:  $C_6H_4O_6 + 4HJ = C_3H_5O_4 + 2HO + 4J$  entsprechend entsteht, und daß 1 Mol. Jodphosphor die hierzu erforderliche Menge von Jodwasserstoff dadurch liefert, daß die phosphorige Säure durch Jod bei Gegenwart von Wasser zu Phosphorsäure unter Bildung von Jodwasserstoff oxydirt wird (1). Da unter diesen Umständen 1 Mol. Jodphosphor,  $PJ_2$ , nach und nach 5 Mol. Jodwasserstoff (während nur 4 erforderlich sind) erzeugt, so ist ersichtlich, daß verhältnißmäßig große Mengen (5 Mol.) einer Oxysäure, wie Milchsäure, durch wenig Jod (2 Mol.  $PJ_2$ ) reducirt werden können. Bei der Einwirkung von 1 Mol. Jodphosphor auf 3 Mol. Pyro-

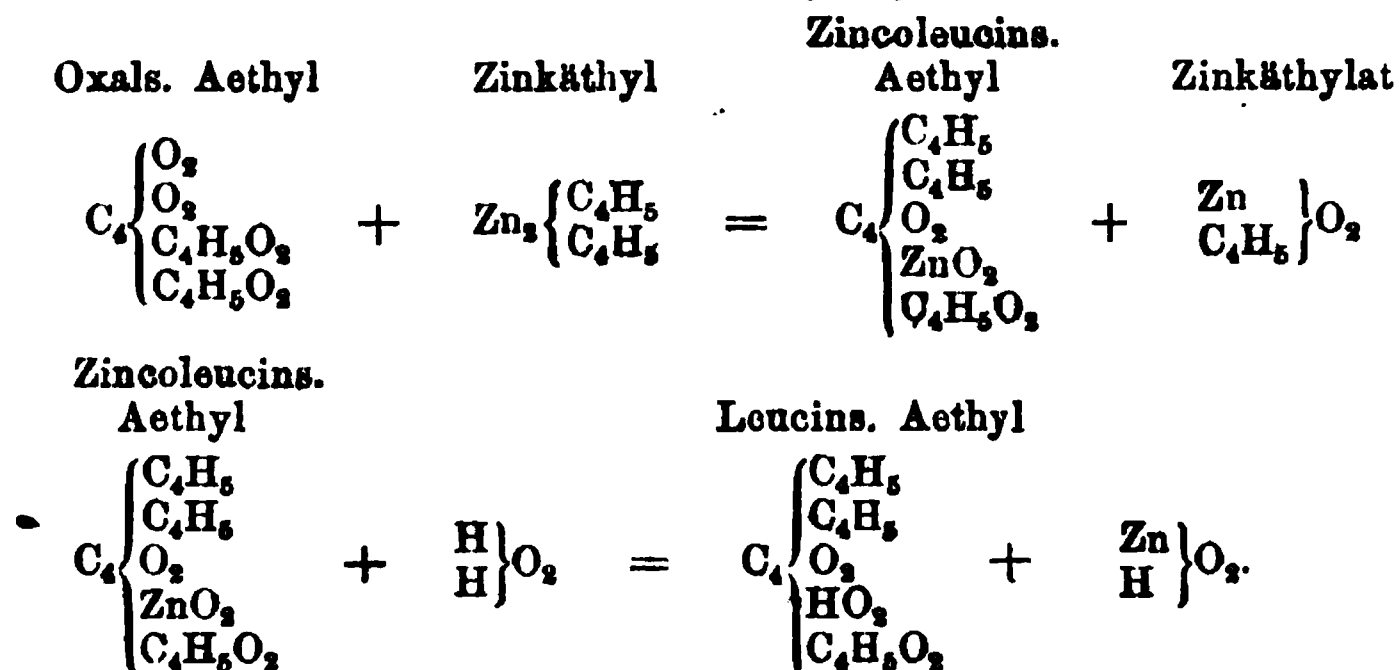
(1) Wenig Jod verschwindet, nach Wislicenus, schnell in einer siedenden verdünnten Lösung von phosphoriger Säure unter Bildung von Jodwasserstoff. Bei überschüssigem Jod enthält die Lösung, außer letzterem, nur Jodwasserstoff und Phosphorsäure, entsprechend der Gleichung:  $PH_3O_3 + 2HO + J_2 = PH_2O_3 + 2HJ$ .

traubensäure entsteht nur *Milchsäure* (keine Acrylsäure), <sup>Pyrotraubensäure.</sup> entsprechend der Gleichung  $C_6H_4O_6 + 2 HJ = C_6H_5O_6 + J_2$ , während ein Theil der Pyrotraubensäure unangegriffen bleibt. — Die Pyrotraubensäure verbindet sich direct mit 2 At. Brom zu einer krystallinischen, zerfließlichen, noch nicht näher untersuchten Säure. — H. Debus (1) hat ebenfalls nachgewiesen, daß die Pyrotraubensäure in Milchsäure übergeführt werden kann und daß sie sich gegen Zink wie die homologe Glyoxylsäure verhält. Letztere verwandelt sich damit in Glycolsäure (vgl. S. 368), erstere in Milchsäure. Der zwischen 130 und 160° oder zwischen 160 und 170° siedende (aus Essigsäure und Pyrotraubensäure bestehende) Antheil des Products der trockenen Destillation der Weinsäure löst, mit 2 bis 3 Vol. Wasser verdünnt, metallisches Zink, besonders beim Erwärmen, unter geringer Wasserstoffentwicklung auf. Die gebildete Lösung liefert, nach Ausfällung des Zinks mit Schwefelwasserstoff, Verdampfen des Filtrats zum Syrup und Sättigen mit kohlens. Kalk zwei, durch heißen Alkohol trennbare Kalksalze, von welchen das darin lösliche die Krystallform (harte, warzig gruppirte Nadeln) und die Zusammensetzung des milchs. Kalks,  $C_6H_5CaO_6 \cdot 5 HO$  zeigt. 1 Th. dieses Salzes löst sich bei 21° in 14,8 Th. Wasser, wonach es etwas schwerer löslich ist, als der gewöhnliche milchs. Kalk, der sich in 9,5 Th. Wasser lösen soll.

Versetzt man, nach E. Frankland (2), oxals. Aethyl <sup>Leucinsäure.</sup> mit etwas mehr als dem gleichen Gewicht Zinkäthyl, so entwickelt sich, wenn man das Gefäß nicht abkühlt, in Folge einer secundären Zersetzung, ein aus gleichen Vol.

(1) Ann. Ch. Pharm. CXXVII, 332; Chem. Soc. J. [2] I, 260; im Ausz. Chem. Centr. 1863, 1038; Ann. ch. phys. [3] LXIX, 501; Bull. soc. chim. VI, 40. — (2) Lond. R. Soc. Proc. XII, 396; Ann. Ch. Pharm. CXXVI, 109; Zeitschr. Chem. Pharm. 1863, 182; J. pr. Chem. XC, 62; Chem. Centr. 1863, 774; Bull. soc. chim. V, 70.

**Leucinäure.**  $C_4H_4$  und  $C_4H_6$  bestehendes Gas. Nach gelindem Erwärmen bleibt eine halbflüssige strohgelbe Masse, aus welcher bei  $126^\circ$  nichts abdestillirt werden kann, die aber beim allmäligen Vermischen mit dem gleichen Vol. Wasser Ströme von Aethylwasserstoff entwickelt und dann bei der Destillation neben wässerigem Alkohol eine öartige, durch Wasser abscheidbare Substanz liefert. Der zwischen  $174$  und  $176^\circ$  siedende Theil dieser Substanz hat die Formel des Leucinsäureäthers,  $C_{10}H_{16}O_6$ . Frankland nimmt an, daß bei der Einwirkung von Zinkäthyl auf oxals. Aethyl, neben Zinkäthylat, Zincoleucinsäureäther entstehe, der für sich nicht isolirbar sei, der aber in Berührung mit Wasser in Leucinsäureäther und Zinkoxydhydrat zerfalle :



Der Leucinsäureäther ist eine farblose, ölige Flüssigkeit von durchdringend ätherartigem Geruch und scharfem Geschmack. Er ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether, hat das spec. Gew. 0,9613 bei  $18^\circ,7$  und siedet bei  $175^\circ$  ohne Zersetzung. Die Dampfdichte ist = 5,528 (gef. 5,241). Durch Erwärmen mit Barytwasser zerfällt er in Alkohol und in ein Barytsalz von der Formel  $C_{12}H_{11}BaO_6$ . Das in analoger Weise entstehende Kalisalz ist eine halbfeste, seifenartige, in der concentrirten Lauge unlösliche Masse. Die Salze der Leucinsäure scheinen alle in Wasser löslich zu sein. Die aus dem Barytsalz abgeschiedene Säure schmeckt und reagirt sauer, löst sich in Wasser und in Alkohol, wird beim Kochen

mit Wasser nicht zersetzt und verflüchtigt sich dabei auch Lactacture. nur in sehr geringer Menge. Frankland selbst hebt hervor, daß die Identität dieser Säure mit Leucinsäure noch des näheren Nachweises bedürfe.

Amylen verwandelt sich, nach E. Lippmann (1), in Berührung mit Chlorkohlenoxyd unter Wärmeentwicklung in eine stechend riechende Flüssigkeit, welche (außer überschüssigem Amylen und etwas Chloramyl) einen zwischen 90 und 100° siedenden Körper enthält. Lippmann vermuthet, dieser Körper habe die Zusammensetzung des *Leucylchlorids*,  $C_{12}H_{10}O_2Cl_2$  (gef. 41,0 pC., ber. 44,1 pC. Cl). Beim Erhitzen mit Barytwasser oder essigs. Blei zerfällt derselbe nach der Gleichung  $C_{12}H_{10}O_2Cl_2 + 2 HO = 2 HCl + C_2O_4 + C_{10}H_{10}$  in Salzsäure, Kohlensäure und Amylen. Ein kleiner Theil verwandelt sich bei Anwendung von Barytwasser in eine der Leucinsäure ähnliche oder damit identische Säure. — Versuche von Erlenmeyer (2), aus Jodcyanamylen, entsprechend der Gleichung  $C_{10}H_{10}JC_3N + 2 KHO_2 + 2 HO = C_{12}H_{11}KO_6 + KJ + NH_3$ , Leucinsäure synthetisch darzustellen, blieben ohne bestimmten Erfolg. Tropft man Amylen zu Jodcyan, so entsteht unter Erwärmung ein braunes, in Aether lösliches Liquidum, welches beim Erhitzen für sich unter Entwicklung von Jod- und Cyanwasserstoff zersetzt wird, mit Wasser aber destillirbar ist. Dieser Körper, dessen Zusammensetzung jedoch beträchtlich von der des Jodcyanamylens abweicht, entwickelt mit Kali gekocht reichlich Ammoniak, unter Bildung einer syrupartigen Säure, deren Baryt- und Zinksalz kaum krystallisirbar sind. Erhitzt man Bromamylen mit Cyansilber auf 100°, so entsteht neben Bromsilber eine schwarzbraune, nicht näher untersuchte Flüssigkeit.

(1) In der S. 373 angef. Abhandl. — (2) Zeitschr. Chem. Pharm. 1863, 545; Chem. Centr. 1864, 429.



Aepfelsäure.

R. Otto (1) hat mit ähnlichem Resultat wie K r u g (2) die Bleisalze einer Anzahl von mehrbasischen organischen Säuren untersucht. Die Salze waren durch Eintropfen der entweder vollständig oder nur annähernd neutralisirten Lösung der zu untersuchenden Säure in überschüssigen kochenden Bleiessig, mehrstündiges Sieden unter Zusatz von ausgekochtem Wasser und Auswaschen des Niederschlags durch Decantiren dargestellt. Ein so vorbereitetes amorphes *äpfels. Blei* entspricht, bei 100° getrocknet, der Formel  $C_8H_2Pb_4O_{10} + H_2O_2$ ; es verliert bei 150° den Wassergehalt. Neutralisirt man die Lösung der Aepfelsäure fast vollständig, so bilden sich basische Bleisalze von verschiedener Zusammensetzung, z. B.  $C_8H_4Pb_2O_{10} + 2 PbO$ . — *Maleïns. Blei* hat bei 100 bis 140° getrocknet die Formel  $C_8H_2Pb_2O_8 + 2 PbO$ ; *fumars. Blei* ist (bei 100°)  $C_8H_2Pb_2O_8 + 2 PbO + H_2O_2$ ; es wird bei 150° wasserfrei.

Isomal- und  
isomalcoïn-  
säure.

Aus der von den Photographen angewendeten s. g. Vervielfältigungsflüssigkeit, welche salpeters. Silber und Milchzucker enthält und in die auch mit Citronensäure und Bernsteinsäure getränkte Papiere getaucht werden, setzt sich nach längerem Gebrauch eine in Warzen krystallisirte Silberverbindung ab. K ä m m e r e r (3) hat gefunden, dass dieselbe mit der Formel  $C_8H_4Ag_2O_{10}$  das Silbersalz einer neuen, der Aepfelsäure isomeren Säure, der *Isomalsäure* ist. Die aus dem Silbersalz mittelst Schwefelwasserstoff abgeschiedene Säure,  $C_8H_6O_{10}$ , bildet eine krystallinische Masse oder bei langsamer Krystallisation durchsichtige, schön ausgebildete, denen des Augits ähnliche Krystalle. Das saure Ammoniaksalz,  $C_8H_5(NH_4)O_{10} + 4 HO$ , bleibt beim Verdampfen der mit Ammoniak neu-

(1) Ann. Ch. Pharm. CXXVII, 175; im Ausz. J. pr. Chem. XC, 317; Chem. Centr. 1864, 77; Bull. soc. chim. VI, 195. — (2) Jahresber. f. 1861, 367. — (3) Zeitschr. Chem. Pharm. 1863, 219; J. pr. Chem. LXXXVIII, 321; Verhandl. des naturhist. med. Ver. zu Heidelberg III, 7; Chem. Centr. 1863, 1067; Bull. soc. chim. V, 370.

tralisirten Lösung der Säure als strahlig krystallinische Masse. Das neutrale Kalisalz,  $C_8H_4K_2O_{10} + 2HO$ , krystallisirt in monoklinometrischen Blättchen, das Bleisalz ist ein weißer, in Wasser ganz unlöslicher und in siedendem Wasser nicht schmelzender oder zusammenbackender Niederschlag. Das anfangs flockige Silbersalz verwandelt sich beim Erwärmen mit Wasser in mikroskopische, sechseckige, bei  $100^\circ$  sich nicht zersetzende Tafeln. Durch Behandlung mit Jodäthyl entsteht aus dem Silbersalz der neutrale Aether,  $C_8H_4(C_4H_5)_2O_{10}$ , als farblose, durch Wasser allmählig zersetzbare Flüssigkeit. Durch Einwirkung von Phosphorsuperchlorid auf ein isomals. Salz entsteht nach der Gleichung:  $C_8H_4K_2O_{10} + 3PCl_5 = 2KCl + 2HCl + 3PCl_3O_2 + C_8H_2O_4Cl_2$ , eine mit Fumarylchlorid isomere, nicht ohne Zersetzung destillirbare Flüssigkeit, welche in Berührung mit Wasser allmählig in Salzsäure und in eine neue, der Fumar- und Maleinsäure isomere Säure, die *Isomaleinsäure*, zerfällt. Diese letztere krystallisirt ähnlich der Jodsäure in warzenförmigen Gruppen; sie ist schwerer löslich in Wasser als die Maleinsäure, aber leichter löslich als die Fumarsäure; die neutralen Salze entsprechen der Formel  $C_8H_2M_2O_8$ . Das neutrale Kalisalz ist zerfließlich, das Bleisalz ein käsiger Niederschlag, das Silbersalz ist in Wasser leicht löslich und beim Kochen reducirbar. — Sofern die aus Monobrombernsteinsäure entstehende Aepfelsäure in Löslichkeit und Krystallform Verschiedenheiten bietet von der Isomalsäure, hält K ä m m e r e r es für wahrscheinlich, daß letztere nicht aus Bernsteinsäure, sondern aus Milchzucker etwa nach der Gleichung:  $C_{24}H_{22}O_{22} + O_{12} = 3C_8H_6O_{10} + 4HO$  entstanden sei. Die Isomalsäure ist vielleicht identisch mit der Paraäpfelsäure von Heintz (Diglycolsäure nach Wurtz) (1).

Isomal- und  
Isomalein-  
säure.

(1) Jahresber. f. 1860, 445; f. 1862, 440 und diesen Bericht 362.

Chlormaleinsäure.

W. H. Perkin (1) hat nachgewiesen, daß die aus dem öartigen Product der Einwirkung von Fünffach-Chlorphosphor auf Weinsäure erhaltene Chlormaleinsäure (2) durch mehrstündige Behandlung mit Natriumamalgam in Bernsteinsäure verwandelt wird, wie dies Kekulé (3) für die Fumar- und Maleinsäure nachgewiesen hat. Perkin nimmt hiernach an, daß aus der Chlormaleinsäure,  $C_8H_5ClO_8$ , zuerst Maleinsäure,  $C_8H_4O_8$ , und aus dieser dann Bernsteinsäure,  $C_8H_6O_8$ , entstehe.

Weinsäure  
und Traubensäure.

H. Hornemann (4) hat eine Reihe von Versuchen angestellt über die Bildung von Weinsäure und Traubensäure durch Einwirkung von Salpetersäure auf verschiedene Kohlehydrate, zur Entscheidung der Frage, ob diese Säuren, wie Liebig (5) und Heintz (6) vermutheten, aus vorher gebildeter Zuckersäure oder Schleimsäure entstehen, oder ob, wie Carlet (7) annimmt, aus der optisch inactiven Schleimsäure (also auch aus Milchzucker, Dulcit und Mannit) nur die ebenfalls inactive Traubensäure sich bilde. Hornemann bestätigt durch seine Versuche die Annahme, daß das Auftreten von Weinsäure oder Traubensäure auf die vorherige Bildung von Zuckersäure oder Schleimsäure zurückzuführen sei; wahrscheinlich entsteht aber zwischen Zuckersäure und Weinsäure noch eine andere, diesen nahe verwandte, aber nur amorphe Salze bildende Säure. — Sofern aus allen Zuckerarten, die ausschließlich Zuckersäure (und keine Schleimsäure) bilden, sowie auch aus Zuckersäure selbst Weinsäure erhalten wird, so muß die (auch aus Milchzucker reichlich entstehende) Zuckersäure als das Mittelglied zwischen dem

(1) Chem. Soc. J. [2] I, 198; Ann. Ch. Pharm. CXXIX, 378; Zeitschr. Chem. Pharm. 1863, 472; J. pr. Chem. XCI, 59; Chem. Centr. 1863, 948; Bull. soc. chim. VI, 40. — (2) Jahresber. f. 1860, 252. — (3) Jahresber. f. 1861, 365. — (4) J. pr. Chem. LXXXIX, 283; Chem. Centr. 1864, 150. — (5) Jahresber. f. 1859, 281. — (6) Jahresber. f. 1860, 259. — (7) Jahresber. f. 1861, 367.

Milchzucker und der Weinsäure betrachtet werden, während die Schleimsäure die Bildung der Traubensäure bedingt. Die relativen Mengen der von Hornemann aus den verschiedenen Kohlehydraten erhaltenen Säuren waren folgende :

Weinsäure  
und Trauben-  
säure.

	in 100 Th. Säure	
	Weinsäure	Traubensäure
Milchzucker . . . . .	55,4	44,6
Gummi . . . . .	63,0	37,0
Rohrzucker . . . . .	59,7	40,3
Stärkmehl . . . . .	100	—
Rechtstraubenzucker . . . . .	100	—
Linksfruchtzucker . . . . .	—	100
Zuckersäure . . . . .	72,6	27,4
Schleimsäure . . . . .	?	100

Rechtstraubenzucker liefert demnach reine Rechtsweinsäure; mit der Abnahme der Drehung nach Rechts findet man bei anderen Zuckerarten Gemenge von Rechtsweinsäure und Traubensäure, ohne daß jedoch ein bestimmtes Verhältniß zwischen dem Rotationsvermögen der angewendeten Substanz und der Menge der entstehenden Säure zu bemerken wäre; aus Linksfruchtzucker entsteht dagegen nur Traubensäure. Aus Zuckersäure (deren Rotationsvermögen doppelt so groß als das der Rechtsweinsäure ist) entstehen beide Säuren. Die völlige Abwesenheit der Weinsäure unter den Oxydationsproducten der Schleimsäure ist nicht mit Sicherheit dargethan.

Nach Versuchen von Dessaignes (1) bildet sich die (von Pasteur (2) durch Erhitzen des weins. Cinchonins erhaltene) inactive Weinsäure auch bei längerem (100 stündigem) Sieden einer wässerigen Lösung von Weinsäure oder Traubensäure für sich oder mit verdünnter Schwefelsäure oder Salzsäure, oder auch beim fünfstündigen Erhitzen der trockenen Weinsäure auf 170 bis 180°.

(1) Bull. soc. chim. V, 355; Zeitschr. Chem. Pharm. 1863, 576; Chem. Centr. 1864, 350. — (2) Jahresber. f. 1853, 423.

Weinsäure  
und Trauben-  
säure.

Stets wird aber nur ein kleiner Theil der Säure in die inactive Modification verwandelt. — In einer wässerigen Lösung von Citronensäure entsteht bei 100stündigem Sieden neben einer flüchtigen Säure eine sehr kleine Menge Aconitsäure.

L. Pasteur (1) theilt mit, daß er ein die Gährung des weins. Kalks bedingendes Infusorium beobachtet habe, welches, wie das eigenthümliche Buttersäureferment (2), den Vibrionen angehört und bei Sauerstoffabschluß vegetirt. Bringt man nach Pasteur in einen mit reinem Wasser gefüllten Kolben, dessen ausgezogener Hals mit einer gebogenen Glasröhre verbunden ist, etwas weins. Kalk nebst einigen Tausendtheilen phosphors. Ammoniak sowie phosphors. Alkalien und Erden (am besten die Asche von Hefe oder von Infusorien, nebst Spuren von schwefels. Kalk und -Ammoniak) und erhitzt dann das Wasser im Chlorcalciumbad zum Sieden, während die gekrümmte Röhre in siedendes destillirtes Wasser taucht, so erleidet der weins. Kalk (wenn alle Luft ausgetrieben ist und der Kolben erkaltete, während das Wasser, in welches die Röhre taucht, mit einer Oelschicht bedeckt war) durchaus keine Veränderung. Bringt man aber eine sehr kleine Menge der durch freiwillige Gährung des weins. Kalks entstandenen Infusorien in den Kolben (indem man gleichzeitig luftfreies Wasser nachgießt und die gekrümmte Röhre unter Quecksilber münden läßt), so vermehren sich die Infusorien nach und nach, während der weins. Kalk völlig verschwindet. An der Stelle des letzteren entsteht eine Ablagerung todter Vibrionen, deren Durchmesser bei wechselnder Länge etwa  $\frac{1}{1000}$  MM. beträgt und welche bei Sauerstoffabschluß unter steter Bewegung sich durch Spaltung fortpflanzen. Bringt man in

(1) Compt. rend. LVI, 416; Instit. 1868, 74; Bull. soc. chim. V, 221; N. Arch. phys. nat. XVI, 325; Zeitschr. Chem. Pharm. 1868, 222; Dingl. pol. J., CLXX, 142; J. pr. Chem. LXXXIX, 251. — (2) Jahresber. f. 1861, 727.

einem ähnlichen Apparate weins. Kalk nebst phosphors. Salzen in lufthaltiges Wasser, so gährt ersterer nach einigen Tagen freiwillig, indem zuerst kleinere Infusorien (Monas, Bacterium) auftreten, welche bei 25 bis 30° den vorhandenen Sauerstoff sehr rasch aufnehmen und durch Kohlensäure ersetzen. Erst dann erscheinen die des Sauerstoffs nicht bedürftigen Infusorienfermente. Pasteur schließt hieraus, daß künstliche Mittel zur Entfernung des Sauerstoffs nicht erforderlich seien (sofern letzterer in allen Fällen der freiwilligen Gährung vor ihrem Beginn durch den natürlichen Verlauf selbst weggenommen würde) und daß das Ferment sich auf Kosten der phosphors. Salze und des Ammoniaks oder der (an und für sich nicht erforderlichen) Eiweißkörper entwickle. Auch die Weinsäure sei in dem vorliegenden Falle ein Nahrungsmittel des Ferments, dessen geheimnißvolle Thätigkeit wie bei allen Gährungserscheinungen in einer nicht von Sauerstoffverbrauch begleiteten Ernährung bestehe.

Weinsäure  
und Traubensäure.

Bezüglich der Untersuchungen von H. Schiff über Ditartrylsäure (Diweinsäure), Isotartridsäure, Citronensäure und Dibernsteinsäure verweisen wir auf die nun erschienene ausführliche Abhandlung (1) und die schon im Jahresbericht f. 1862, 304 und 311 enthaltenen vorläufigen Notizen.

L. Meyer (2) hat die von Löwig (3) dargestellten schönen Krystalle des Desoxalsäureäthyläthers als monoklinometrische Combinationen von  $\infty P . 0 P . \infty P \infty . P \infty . (P \infty) . 2 P 2$ , mit Winkeln von  $\infty P : \infty P = 46^{\circ}12'$  im klinodiagonalen Hauptschnitt,  $(P \infty) : (P \infty)$  am Pol  $= 57^{\circ}37'$ ,  $0 P : P \infty = 144^{\circ}12'$ ,  $2 P 2 : P \infty = 133^{\circ}40'$ ,  $2 P 2 : 0 P = 115^{\circ}21'$ ,  $2 P 2 : \infty P = 151^{\circ}12'$  bestimmt. Das Verhältniß der Klinodiagonale zur Orthodiagonale zur

Desoxal-  
säureäthyl-  
äther.

(1) Ann. Ch. Pharm. CXXV, 129; Ann. ch. phys. [3] LXIX, 257; im Ausz. Zeitschr. Chem. Pharm.. 1863, 259; Chem. Centr. 1863, 769.  
(2) Pogg. Ann. CXX, 605; im Ausz. Chem. Centr. 1864, 303.  
(3) Vgl. Jahresber. f. 1861, 600.

Hauptaxe ist  $= 2,3529 : 1 : 1,8252$ . Der schiefe Axenwinkel  $= 85^{\circ}8'$ . Die Ebene der optischen Axen ist rechtwinkelig gegen die Hauptaxe, die Substanz optisch negativ, der scheinbare Winkel der optischen Axen nach Websky's Messungen  $40$  bis  $50^{\circ}$  und die Spaltbarkeit parallel  $\infty P.\infty$ .

Citronensäure.

Ein von R. Otto (1) nach dem S. 378 angegebenen Verfahren dargestelltes amorphes Bleisalz der Citronensäure entspricht bei  $100^{\circ}$  getrocknet der Formel  $C_{12}H_4Pb_4O_{14} + 2HO$ ; es verliert bei  $200^{\circ}$  den Wassergehalt ohne sich zu färben, und liefert, nach Abscheidung des Blei's mit Schwefelwasserstoff, unveränderte Citronensäure. Ein basisches Salz von der Formel  $C_{12}H_5Pb_3O_{14} + 2PbO + 3HO$  (bei  $100^{\circ}$ ) wurde durch zweistündiges Kochen von citronens. Ammoniak mit Bleiessig erhalten; es verlor bei  $150^{\circ}$  den Wassergehalt. — Aconitsäure gab ein basisches Salz  $C_{12}H_3Pb_3O_{12} + 2PbO + 2HO$  (bei  $100^{\circ}$ ); Itaconsäure basische Salze von einer der Formel  $C_{10}H_4Pb_2O_8 + 2PbO$  nahe kommenden Zusammensetzung; Citraconsäure das Salz  $C_{10}H_4Pb_2O_8 + 2PbO$ ; Mесаconsäure ein der Formel  $C_{24}H_{12}Pb_3O_{24}$  entsprechendes Doppelsalz von neutralem mesacons. mit basisch-essigs. Blei.

Erwärmt man, nach C. Wilde (2), getrocknete Citronensäure mit 2 Th. concentrirter Schwefelsäure im Wasserbad, so entwickelt sich, wie schon Robiquet fand, Kohlenoxyd, Kohlensäure, Aceton und zuletzt auch schweflige Säure. Im Mittel von vier Versuchen ist das Verhältniß des als Kohlensäure zu dem als Kohlenoxyd austretenden Kohlenstoffs wie  $5 : 3$ , oder  $7,3$  pC. des Kohlenstoffs der Citronensäure entwickeln sich als Kohlensäure und  $4,5$  pC. als Kohlenoxyd; stets bleibt aber, auch bei Anwendung größerer Mengen von Schwefelsäure, ein Theil der Citronensäure unzersetzt. Die rückständige mit Was-

(1) In der S. 378 angef. Abhandl. — (2) Ann. Ch. Pharm. CXXVII, 170; im Ausz. J. pr. Chem. XC, 388; Chem. Centr. 1864, 48; Bull. soc. chim. VI, 142.

ser verdünnte Masse liefert nach der Entfernung der Schwefelsäure mit kohlens. Blei und theilweisem Sättigen des bleifreien Filtrats mit kohlens. Baryt ein beim Verdampfen der Lösung unter 40° in fettglänzenden gelben Krystallen anschliessendes Barytsalz, dessen Zusammensetzung (bei 60 bis 70° getr.) der Formel  $C_{10}H_7BaS_2O_{10}$  entspricht, wonach sich, ohne Berücksichtigung des Acetons, die Zersetzung der Citronensäure durch Schwefelsäure durch die Gleichung:  $3 C_{12}H_8O_{14} + 2 S_2H_2O_8 = 2 C_{10}H_7S_2O_{10} + 5 C_2O_4 + 3 C_2O_2 + 6 H_2O$  ausdrücken liesse. Das sauer reagirende Barytsalz ist leicht löslich in Wasser, schwer löslich in Weingeist und wird durch neutrales essigs. Blei, salpeters. Silber, Quecksilber- und Eisenchlorid nicht gefällt; salpeters. Quecksilberoxydul und Bleiessig geben weisse Niederschläge. Die mit Barytwasser neutralisirte Lösung des Salzes trübt sich beim Erhitzen unter Fällung von kohlens. Baryt und das (durch Kohlensäure vom Barytüberschuss befreite) Filtrat erstarrt nach dem Verdampfen zu einer aus feinen Nadeln bestehenden, in Weingeist schwer löslichen Krystallmasse, deren Zusammensetzung der Formel  $C_6H_5BaS_2O_8$  entspricht. Im reinen Zustande entwickelt dieses Salz beim Vermischen mit Schwefelsäure keinen Geruch nach Aceton, wohl aber die durch Kochen des Salzes  $C_{10}H_7BaS_2O_{10}$  mit Barytwasser erhaltene Flüssigkeit. — Citraconsäureanhydrid entwickelt mit rauchender Schwefelsäure erst bei 150 bis 160° Kohlensäure und bei 220° auch Kohlenoxyd.

Citronen-  
säure.

L. Carius (1) hat, von der Beobachtung ausgehend, dass viele nicht gesättigte organische Verbindungen (vgl. Aethylen und seine Homologen bei Alkoholen) mit unterchloriger Säure durch einfache Addition sich verbinden, die

Citracon-  
säure.

(1) Ann. Ch. Pharm. CXXVI, 195; im Auss. Verhandl. des naturhist.-med. Vereins zu Heidelberg III, 14; J. pr. Chem. XC, 188; Chem. Centr. 1868, 787; Ann. ch. phys. [3] LXIX, 112; Bull. soc. chim. V, 509.



Citraconsäure.

Citraconsäure in ihrem Verhalten gegen letztere untersucht. Wässerige unterchlorige Säure (wie sie durch Behandlung von in Wasser vertheiltem Quecksilberoxyd mit Chlor erhalten wird) wirkt sehr energisch auf eine Lösung von Citraconsäure ein; bei einem Ueberschuss der ersteren entsteht neben Kohlensäure ein dem Aethylenchlorür ähnlich riechender Körper, wahrscheinlich  $C_2H_4Cl_2$ . Am besten verfährt man mit dem Barytsalz in folgender Weise. Man sättigt eine Lösung von Citraconsäureanhydrid in 100 Th. Wasser heiss mit kohlen. Baryt und vermischt die erkaltete Flüssigkeit allmählig mit einer höchstens 1 bis 2 procentigen Lösung von unterchloriger Säure, so dass auf 1 Mol. des Anhydrids etwas mehr als 2 Liter Chlor verbraucht werden. Nachdem der Geruch der unterchlorigen Säure beim Stehen im Dunkeln durch den des oben erwähnten Körpers ersetzt ist, fällt man zuerst das gelöste Quecksilber durch (nicht überschüssigen) Schwefelwasserstoff, dann den Baryt genau durch Schwefelsäure und verdampft das Filtrat wiederholt bis zur Entfernung aller Salzsäure. Die zurückbleibende, mit etwas Thierkohle entfärbte Säure, die *Chlorcitramalsäure*, bildet bei 100° oder im leeren Raum getrocknet eine feste, farblose, unkrystallisirbare Substanz, welche an der Luft feucht wird und sich in allen Verhältnissen in Wasser und Alkohol löst. Sie schmilzt erst über 100° und destillirt bei stärkerem Erhitzen theils unzersetzt, theils unter Bildung von Wasser und einer neuen chlorhaltigen Säure. Die Chlorcitramalsäure hat die Formel  $C_{10}H_7ClO_{10} = C_{10}H_4O_4 \left\{ \begin{smallmatrix} O_6 \\ Cl \end{smallmatrix} \right\} H_3$ ; sie tauscht leicht 2 At. Wasserstoff gegen Metalle aus. Die kalt mit Ammoniak neutralisirte Lösung wird durch Chlorbaryum krystallinisch, durch essigs. Blei oder salpeters. Silber flockig gefällt; alle diese Niederschläge sind in der freien Säure wie in Essigsäure leicht löslich. Das neutrale Kalisalz,  $C_{10}H_5K_2ClO_{10}$ , und das Ammoniaksalz sind zerfließlich, nur undeutlich krystallisirbar und ohne

Bildung von Chlormetall kaum darstellbar; das schwer lösliche Barytsalz,  $C_{10}H_5Ba_2ClO_{10} + 4HO$ , krystallisirt in mikroskopischen monoklinometrischen Tafeln, welche in gelinder Wärme verwittern. Das saure Barytsalz ist leicht löslich und gummiähnlich. Das Bleisalz,  $C_{10}H_5Pb_2ClO_{10}$ , ist ein amorphes, weißes Pulver, ebenso das sehr leicht zersetzbare Silbersalz. Bei Gegenwart von überschüssiger Säure kann die Lösung der Salze ohne Veränderung erwärmt werden; die neutralen Salze werden dagegen in gelinder Wärme allmähig, beim Kochen mit Wasser sehr rasch zersetzt (entsprechend der Gleichung:  $C_{10}H_5K_2ClO_{10} + 2HO = KCl + C_{10}H_7KO_{12}$ ), unter Bildung des Kalisalzes einer neuen, der Weinsäure homologen und deshalb *Citraconsäure* genannten Säure. Zink löst sich in der Chloreitramalsäure unter Wasserstoffentwicklung auf; die Lösung enthält neben Chlorzink *Citramalsäure*, welche der Aepfelsäure homolog ist und nach der Gleichung  $C_{10}H_7ClO_{10} + H_2 = HCl + C_{10}H_8O_{10}$  entsteht.

Erhitzt man Schleimsäure,  $C_{12}H_{10}O_{16}$ , mit überschüssiger Jodwasserstoffsäure und Phosphor 20 Stunden auf  $140^\circ$ , so entsteht, nach einer vorläufigen Mittheilung von Al. Crum-Brown (1), neben einer reichlichen Menge von Kohlensäure eine in Schuppen krystallisirende, bei  $145^\circ$  schmelzbare Säure, deren Silbersalz (mit 60 pC. Silber) der Formel  $C_{12}H_8Ag_2O_8$  entspricht. Die Säure scheint demnach Adipinsäure zu sein. Sie bildet mit Alkalien, alkalischen Erden und Kupfer lösliche Salze; das Ammoniakals wird durch Eisenchlorid röthlich, durch salpeters. Silber weiß gefällt.

C. Wilde (2) hat einige Versuche über das Verhalten der Chelidonsäure in der Wärme angestellt. Ein

(1) Ann. Ch. Pharm. CXXV, 19; Zeitschr. Chem. Pharm. 1863, 54; Chem. Centr. 1863, 526; Bull. soc. chim. V, 372. — (2) Ann. Ch. Pharm. CXXVII, 164; im Ausz. Chem. Centr. 1864, 25; Bull. soc. chim. VI, 147.

Chelidonsäure.

Silbersalz von der Formel  $C_{14}H_3AgO_{12} + 2HO$  erhält man, wenn das durch Fällung des Natronsalzes erhaltene zweibasische Salz aus sehr verdünnter Salpetersäure umkrystallisirt wird. Es bildet weiße Nadeln, welche den Wassergehalt erst bei 140 bis 150° verlieren. — Bei 150° verliert die Chelidonsäure (wie schon L e r c h beobachtete) Wasser; bei 220° entweicht unter Aufschäumen Kohlensäure, neben einer geringen Menge eines zwischen 53 und 58° schmelzbaren Sublimats. Der Kohlensäureverlust der bei 100° getrockneten Chelidonsäure beträgt 40,4 bis 42,6 pC. Der schwarze Rückstand giebt an heißes Wasser, unter Rücklassung von 12,3 pC. Kohle, eine braungelbe krystallinische Säure ab. Der Silbergehalt des Silbersalzes, sowie der Kohlenstoff und Wasserstoff der aus dem Silbersalz dargestellten, weißen, bei 230° schmelzende Nadeln bildenden Säure entsprechen den noch zu bestätigenden Formeln  $C_{30}H_{12}Ag_2O_{28}$  und  $C_{30}H_{14}O_{28}$ . Beim Vermischen eines wässerigen Breies von Chelidonsäure mit überschüssigem Brom entsteht ohne Gasentwicklung ein ölartiger Körper neben Bromwasserstoff. Bei der Destillation bleibt neben einer wässerigen, Oxalsäure enthaltenden Flüssigkeit ein schweres, beim Erkalten erstarrendes Oel A zurück, während mit den Wasserdämpfen ein anderes Oel B überdestillirt. Der Körper A hat nach dem Umkrystallisiren aus Aether die Zusammensetzung und die wesentlichsten Eigenschaften des fünffach-gebromten Acetons,  $C_6HBr_5O_2$ , nur daß letzteres, wie es durch Einwirkung von Brom auf Aceton im Sonnenlicht erhalten wird, bei 71 bis 72° schmilzt, während der aus Chelidonsäure gewonnene Körper keinen bestimmten Schmelzpunkt zeigte. Das (aus Aceton dargestellte) fünffach-gebromte Aceton bildet eine weiße, strahlige Krystallmasse, welche sich nicht in Wasser oder kohlen. Natron, nur wenig in kaltem Weingeist aber leicht in Aether löst. Das flüchtige Oel B hat die Zusammensetzung des Bromoforms,  $C_3HBr_3$ . Indem Wilde das Bromoform als secundäres Product

betrachtet, giebt Er für die Zersetzung der Chelidonsäure durch Brom die Gleichung:  $C_{14}H_4O_{12} + 10Br + 6HO = C_6HBr_5O_2 + 5HBr + 2C_4H_2O_8$ .

F. Calvert (1) hat gefunden, daß bei der Absorption von Sauerstoffgas durch eine Lösung von Pyrogallussäure (oder auch von Gallussäure) in Kali Kohlenoxyd entwickelt wird. Die Menge des letzteren schwankt von 2-4 Volumprocent des Sauerstoffs, je nach der Concentration der angewendeten Lösung der Pyrogallussäure. Das Maximum an Kohlenoxyd bildet sich mit einem Gemenge von 1 Aeq. der Säure und etwas mehr als 1 Aeq. des Alkalis. — S. Cloëz (2) bestätigt die Angabe Calvert's. Er fand, daß sich auf 100 Vol. reinen Sauerstoff 3,51 Vol. Kohlenoxyd bilden. Auch atmosphärische Luft erzeugt dieses Gas in Berührung mit Pyrogallussäure und Kali, aber in etwas geringerer Menge (nur 2,6 Volumprocent des Sauerstoffs). — Boussingault (3) zeigt, daß Er schon 1862 die nämliche Beobachtung gemacht habe. Auch nach Seinen Versuchen bildet sich mit reinem Sauerstoff (unter bisweilen starker Wärmeentwicklung) etwas mehr Kohlenoxyd als mit einem Gemenge von Sauerstoff und Stickstoff, und wenn letzterer vorherrscht, wie in der atmosphärischen Luft, so hat die Kohlenoxydbildung kaum einen Einfluß auf die Bestimmung des Sauerstoffgehaltes der Luft mittelst Pyrogallussäure. Boussingault überzeigte sich, daß Gallussäure und Gerbsäure unter denselben Bedingungen ebenfalls etwas Kohlenoxyd entwickeln.

K. Kraut und G. v. Delden (4) haben das Catechin,

(1) Compt. rend. LVII, 873; Instit. 1863, 381; Chem. News VIII, 272; Zeitschr. Chem. Pharm. 1863, 684; Chem. Centr. 1864, 308. — (2) Compt. rend. LVII, 875; Instit. 1863, 382; Zeitschr. Chem. Pharm. 1863, 686; Chem. Centr. 1864, 309. — (3) Compt. rend. LVII, 885; Ann. Ch. Pharm. CXXX, 248 (sammt den Angaben von Calvert und Cloëz); Chem. Centr. 1864, 309. — (4) Ann. Ch. Pharm. CXXVIII, 285; Vierteljahrsschr. pr. Pharm. XIII, 205; im Ausz. Bull. soc. chim. VI, 200.

Catechin.

dessen Formel bisher noch unsicher war, nochmals der Analyse unterworfen. Das leichter zerreibliche braune (Bombay-)Catechu eignet sich zur Darstellung nach Wackenroder's (1) Vorschrift besser als das gelbe, wenn man zum Entfärben ausgewaschene und unter Wasser aufbewahrte Thierkohle anwendet, das beim Erkalten niederfallende Catechin möglichst stark preßt und rasch über Vitriolöl trocknet. Das bei 100° im Wasserstoffstrom getrocknete Catechin hat die Formel  $C_{24}H_{12}O_{10}$ ; bei längerem Trocknen wird es unter Wasserverlust gelb und ist dann nach Neubauer's Analyse  $= 3 C_{24}H_{12}O_{10} - 2 HO$ . Die Analyse von Zwenger gab  $C_{24}H_{12}O_{10}$ ,  $HO$ , die von Hagen  $C_{24}H_{12}O_{10}$ ,  $2 HO$ , die von Delffs  $C_{24}H_{12}O_{10}$ ,  $3 HO$ . Für das neben Schwefelsäure an der Luft getrocknete Catechin fanden Kraut und Delden  $C_{24}H_{12}O_{10}$ ,  $4 HO$ , für das lufttrockene  $2 C_{24}H_{12}O_{10}$ ,  $9 HO$ . Das von Neubauer beschriebene Zersetzungsproduct des Catechins durch verdünnte Schwefelsäure, das *Catechuretin*, erhält man am besten durch Einleiten von Wasserstoff und Salzsäuregas in die siedende alkoholische Lösung des Catechins und Auswaschen des braunen Brei's mit Weingeist und Wasser. Bei 100° im Wasserstoffstrom getrocknet ist es  $C_{24}H_{10}O_8$ , lufttrocken  $2 C_{24}H_{10}O_8$ ,  $7 HO$ . Die von Sacc (2) angegebene Bildung von Traubenzucker findet bei braunem Catechu nicht statt. Mit Bromwasser verwandelt sich das Catechuretin in gelbrothes, selbst in kochendem Wasser unlösliches *Bromcatechuretin*,  $C_{24}Br_4H_6O_8$ . Das Catechin,  $C_{24}H_{12}O_{10}$ , ist isomer mit Piperinsäure und verwandelt sich wie diese (3) beim Schmelzen mit Kalihydrat in Protocatechusäure.

Thiochron-  
säure.

Ph. Greiff (4) hat nachgewiesen, daß einigen der von O. Hesse (5) beschriebenen Zersetzungsproducte des

(1) L. Gmelin's Handbuch der Chemie, 4. Aufl., VI, 803. —  
 (2) Jahresber. f. 1861, 710. — (3) Jahresber. f. 1861, 886. — (4) Zeitschr.  
 Chem. Pharm. 1863, 840, 374; Chem. Centr. 1863, 1044. — (5) Jahres-  
 ber. f. 1860, 279.

Chloranils, namentlich der Thiochronsäure, Euthiochronsäure und Disulfodichlorsalicylsäure andere Formeln zukommen. Zur Darstellung des Chloranils empfiehlt Greiff, das Product der 4-5stündigen Einwirkung von Salzsäure und chlors. Kali auf Kreosot nach dem Erkalten zuerst mit Wasser und dann (zur Entfernung eines rothen Harzes) so lange mit kaltem Weingeist auszuwaschen, bis letzterer ungefärbt abläuft. Das rothe Harz liefert, nach dem Abdestilliren des Alkohols von Neuem mit Salzsäure und chlors. Kali behandelt, noch ansehnliche Mengen von Chloranil. — Die klare Lösung des Chloranils in concentrirtem wässerigem saurem schweflgs. Kali setzt zuerst weisse, dann gelbe Krystalle und bei längerem Stehen nochmals weisse, warzenförmige Kugeln ab, welche letztere sehr leicht löslich sind. Die gelben, dem rhombischen System angehörenden Krystalle sind thiochrons. Kali und werden durch öfteres Auflösen, Umkrystallisiren und Abgießen von dem weissen Körper rein erhalten. Sie entsprechen der Formel  $C_{12}H_5K_5S_{10}O_{36} + 7HO$ , lösen sich leicht in heissem, wenig in kaltem Wasser und gar nicht in starkem Alkohol. Die wässerige Lösung färbt sich mit Natronlauge oder Eisenchlorid rothbraun, mit Schwefelsäure und Zink entwickelt sie zuerst Schwefelwasserstoff, dann schweflige Säure. Für die Bildung des thiochrons. Kali's giebt Greiff die Gleichung:  $C_{12}Cl_4O_4 + 5(S_2O_4, KO, HO) + S_2O_4 + 4HO = C_{12}H_5K_5S_{10}O_{36} + S_2O_6 + 4HCl$ . Es entsteht dabei keine Kohlensäure, sondern Schwefelsäure. Auch mit saurem schweflgs. Natron bildet sich aus Chloranil Thiochronsäure, aber das sehr leicht lösliche Natronsalz scheidet sich nur aus ganz concentrirter Lösung ab. — Vermischt man die heisse wässerige Lösung des thiochrons. Kali's mit Kalilauge, so setzen sich aus der anfangs rothen, dann schmutziggelben Flüssigkeit citronengelbe prismatische Krystalle von euthiochrons. Kali, mit Natronlauge ein etwas dunklerer Niederschlag von euthiochrons. Natron ab. Die Euthiochronsäure bildet sich hierbei durch Austreten

Thiochron-  
säure.

Thiochron-  
säure.

von schwefliger Säure nach der Gleichung:  $C_{12}H_{10}S_{10}O_{36} = C_{12}H_6S_4O_{20} + 6 SO_2 + 4 HO$ . Das durch wiederholtes Füllen mit Natronlauge und Waschen mit kaltem Wasser gereinigte *euthiochrons. Natron*,  $C_{12}H_2Na_4S_4O_{20} + 2 HO$ , bildet gelbe mikroskopische Prismen, deren wässrige Lösung neutral ist und durch Zusatz von Natronlauge oder Alkohol das Salz unverändert fallen läßt. Es entwickelt mit Schwefelsäure keine schweflige Säure, aber mit Zink und Salzsäure Schwefelwasserstoff; es wird durch salpeters. Silber, essigs. Blei, Chlorbaryum und Chlorcalcium gelb gefällt, durch Eisenchlorid braunroth gefärbt und scheidet mit Salzsäure erwärmt feine rothe Nadeln aus. *Euthiochrons. Kali*,  $C_{12}H_2K_4S_4O_{20} + 2 HO$ , ist leicht in kaltem Wasser löslich und verhält sich sonst wie das Natronsalz. *Euthiochrons. Baryt*,  $C_{12}H_2Ba_4S_4O_{20} + 9 HO$ , ist ein ocher-gelber, nicht in Wasser, aber leicht in Säuren löslicher Niederschlag, der bei  $130^\circ$  6 HO zurückhält. — Die von Hesse Disulfodichlorsalicylsäure genannte, durch Behandlung von Chloranil mit saurem schweflgs. Ammoniak oder (neben Thiochronsäure) mit saurem schweflgs. Kali entstehende Säure, erhält man nach Greiff als weisses schwerlösliches Kalisalz in beträchtlicherer Menge bei Anwendung einer verdünnten Lösung des sauren schweflgs. Kali's. Es hat die Formel  $C_{12}H_2Cl_2K_2S_4O_{16} + 4 HO$ , wird bei  $130^\circ$  wasserfrei und bildet nach wiederholtem Umkrystallisiren aus Wasser blendend weisse, irisirende Schuppen. Durch Eisenchlorid wird die Lösung des Salzes indigblau, durch Alkalien braunroth gefärbt; beim Kochen mit letzteren entstehen euthiochrons. Salze, die sich als gelbe Niederschläge absetzen. Die Bildung der Euthiochronsäure erfolgt nach der Gleichung:  $C_{12}H_4Cl_2S_4O_{16} + 2 KHO_2 = C_{12}H_6S_4O_{20} + 2 KCl$ . Greiff vermuthet, daß die Dichlorsulfosalicylsäure in einfacher Beziehung stehe zur Disulfhydrochinonsäure,  $C_{12}H_6S_4O_{16}$ , und schlägt deshalb für erstere den Namen *Disulfodichlorhydrochinonsäure* vor.

Die Phtalsäure und ihr Anhydrid werden nach einer vorläufigen Mittheilung von H. Müller (1) beim Erwärmen mit Phosphorsuperchlorid leicht in *Phtalylchlorid* übergeführt. Dasselbe ist eine schwere, schwach gelblich gefärbte, beim Abkühlen nicht erstarrende Flüssigkeit, welche bei etwa 270° ohne Zersetzung destillirt und in Berührung mit Wasser unter Bildung von krystallisirter Phtalsäure zerfällt. Die durch Einwirkung des Chlorids auf Aethyl-, Amyl- und Phenyl-Alkohol gebildeten Aether sind schwere, beim Erwärmen aromatisch riechende Flüssigkeiten. Durch Behandlung von Phtalsäure mit concentrirter Salpetersäure läßt sich nur schwierig Nitrophtalsäure gewinnen, sofern stets dabei eine beträchtliche Menge einer krystallisirbaren, in Wasser und Alkohol leicht löslichen Säure entsteht, welche von einer zweiten, nicht krystallisirbaren begleitet ist. Man bereitet deshalb die Nitrophtalsäure am besten direct aus Naphtalin mittelst Salpetersäure, obwohl auch hier die Ausbeute nur gering ist. Durch Reductionsmittel wird die Nitrophtalsäure leicht in *Amidophtalsäure* verwandelt, welche in citrongelben Krystallen anschießt und deren Lösung in Wasser, Alkohol oder Aether prachtvoll grüne Fluorescenz zeigt.

F. Monoyer (2) giebt an, daß die von Blumenau (3) durch Behandlung von Campher mit Salpetersäure erhaltene, als eigenthümlich betrachtete Säure wasserfreie Camphersäure sei, welche sich durch stärkeres Erhitzen des Products bilde (vgl. S. 396). Zur Darstellung der Camphersäure empfiehlt Er, den Campher mit 10 Th. concentrirter Salpetersäure und einigen Platinschnitzeln unter zeitweiser Erneuerung der Säure bis zum Verschwinden der aufschwimmenden Oelschichte zu kochen und dann die beim Erkalten auskrystallisirende Camphersäure nach dem Ab-

(1) Zeitschr. Chem. Pharm. 1863, 257; Chem. Centr. 1863, 929. — (2) Bull. soc. chim. V, 578; J. pharm. [8] XLV, 177; Zeitschr. Chem. Pharm. 1864, 124; Chem. Centr. 1864, 541. — (3) Jahresber. f. 1847 u. 1848, 522.



Campher-  
säure.

gießen der Salpetersäure in einer Porcellanschale bis zum Auftreten weißer Dämpfe zu erhitzen. Das zurückbleibende Gemenge von Camphersäurehydrat mit wenig Anhydrid wird entweder durch Kochen mit Wasser in ersteres, oder durch Destillation in letzteres verwandelt. Löst man dasselbe in heißem Alkohol, so krystallisirt beim Erkalten, besonders auf Zusatz von etwas Wasser, nur Camphersäureanhydrid aus. — J. Chautard hat früher (1) angegeben, daß der aus der *Matricaria* erhaltene linksdrehende Campher mit dem rechtsdrehenden aus Japan nach gleichen Gewichten gemischt einen optisch unwirksamen Campher liefert und daß aus dem linksdrehenden und dem optisch unwirksamen Campher durch Einwirkung von Salpetersäure Camphersäuren erhalten werden, von derselben Zusammensetzung wie die Säure aus rechtsdrehendem Campher, aber verschieden in optischer und krystallographischer Beziehung. Er theilt jetzt (2) mit, daß noch eine vierte, ihrer Constitution nach inactive Camphersäure existire. Die der Traubensäure entsprechende, in Folge der Vereinigung der optisch entgegengesetzten Camphersäuren inactive Säure, die *Paracamphersäure*, erhält man entweder durch directe Oxydation des der Traubensäure entsprechenden Camphers, oder durch Vermischen der rechts- und der linksdrehenden Camphersäure nach gleichen Gewichten in concentrirter alkoholischer Lösung. Unter erheblicher, selbst 30° betragender Temperaturerhöhung scheidet sich in diesem Fall die Säure als reichlicher weißer Niederschlag aus. Die Paracamphersäure unterscheidet sich, abgesehen von ihrer Wirkungslosigkeit auf das polarisirte Licht, von den isomeren Säuren durch ihre geringere Löslichkeit; 100 Th. Alkohol lösen 33 Th., 100 Th. Aether 28 Th., 100 Th. Wasser nur 1 Th.; in Chloroform ist sie noch weniger löslich. Sie krystallisirt nur schwierig in

(1) Jahresber. f. 1858, 430. — (2) Compt. rend. LVI, 698; Instit. 1866, 184; Ann. Ch. Pharm. CXXVII, 121; J. pr. Chem. XC, 251; Zeitschr. Chem. Pharm. 1868, 708; Chem. Centr. 1868, 858.

dem schief-rhombischen System angehörenden, keine Hemiedrie zeigenden Formen. Die Salze der Alkalien sind in Wasser leicht löslich und nicht krystallisirbar. Das Barytsalz bildet prismatische, in etwa 10 Th. Wasser lösliche Nadeln. Erhält man 10 Th. Paracamphersäure mit 20 Th. absolutem Alkohol und 5 Th. Schwefelsäure im Sieden und vermischt dann mit Wasser, so scheidet sich ein sähes Oel aus, welches in der Wärme in den Aether der Paracamphersäure und in wasserfreie Paracamphersäure zerfällt. Löst man das Gemisch in siedendem Alkohol, so krystallisirt letztere aus, aus dem Filtrat wird der Aether durch Wasser gefällt. Die wasserfreie Säure krystallisirt aus Chloroform in kleinen Nadeln; 100 Th. Chloroform lösen 25 Th., 100 Th. Aether 4 Th., 100 Th. Alkohol nur 1½ Th. Der Paracamphersäureäther ist ein farbloses, stark riechendes Oel von dem Siedepunkt 270 bis 275° und dem spec. Gew. 1,03 bei 15°. Mit siedender Kalilauge zerfällt er unter Bildung einer inactiven Camphersäure, welche verschieden ist von der zur Darstellung angewendeten. Sie ist pulverförmig, unkrystallisirbar, fast ganz unlöslich, schmelzbar und theilweise unter Wasserverlust sublimirend. Die Lösung in Chloroform zeigt kein Rotationsvermögen und enthält demnach die vierte, der Constitution nach inactive, Camphersäure. Chautard erwähnt noch, daß er aus dem inactiven Lavendelcampher eine Camphersäure erhalten habe, welche mit der direct dargestellten Paracamphersäure vollkommen identisch sei.

Camphersäure.

H. Schwanert (1) hat die Einwirkung der Salpetersäure auf Campher, so wie auf eine Anzahl ätherischer Oele und Harze untersucht. Er fand, daß dabei fast stets eine eigenthümliche dreibasische Säure, die *Camphresinsäure*, entsteht, welche in dem, schon von Laurent und Blumenau unter den Oxydationsproducten des Camphers beobachteten, nicht krystallisirbaren Theil (der Mutterlauge

Camphresinsäure.

(1) Ann. Ch. Pharm. CXXVIII, 77; im Ausz. J. pharm. XLV, 177.

Camphresinsäure.

der Camphersäure) enthalten ist. Erhitzt man Campher mit 10 bis 12 Th. Salpetersäure von 1,34 spec. Gew. unter öfterem Zurückgießen der letzteren, bis keine Einwirkung mehr stattfindet und behandelt dann die durch wiederholtes Verdampfen möglichst von der auskrystallisirenden Camphersäure und der Salpetersäure befreite dickflüssige Mutterlauge mit 10 Th. kaltem Wasser, so löst sich unreine Camphresinsäure auf, während eine andere (unten zu erwähnende) ölige Säure A als schwerere Schichte zurückbleibt. Die filtrirte wässrige Lösung wird so oft verdampft, bis der Rückstand sich klar in kaltem Wasser löst und diese Lösung dann unmittelbar oder nach vorhergehendem Neutralisiren mit Ammoniak durch fractionirte Fällung mit Bleizucker von dem Rest der Camphersäure so wie von einer anderen Säure B (welche sich auch, wie schon Blumenau fand, bei längerem Stehen der verdünnten wässrigen Lösung in zusammenhängenden Krusten abscheidet, aber nur in geringer Menge vorhanden ist) befreit. Die von diesen Bleisalzen abfiltrirte Flüssigkeit wird nun vollständig mit Bleizucker ausgefällt und der ausgewaschene Niederschlag mit Schwefelwasserstoff zersetzt. Das saure Filtrat liefert beim Verdunsten die reine Camphresinsäure als geruchlosen, blafsgelben, dem venetianischen Terpentin ähnlichen dicken Syrup, der sauer, zugleich scharf und bitterlich schmeckt und sich leicht in Wasser, Weingeist und Aether löst. Bei längerem Stehen des nicht zu weit verdampften Syrups an der Luft oder über Schwefelsäure verwandelt sich die Säure in eine weiße krümliche, stets zäh und weich bleibende Masse. Die Analyse derselben führte zur Formel  $C_{20}H_{14}O_{14} = \begin{matrix} C_{20}H_{11}O_8 \\ H_3 \end{matrix} \bigg| O_6$ . Die Salze der Camphresinsäure sind nicht krystallisirbar; die neutralen Salze sind meist fest, amorph, die sauren sind, wie auch die Aether, dicke, zähe, terpentinähnliche Oele. Das Natriumsalz ist ein auch in Weingeist löslicher braungelber, zu einer brüchigen Masse eintrocknender Syrup; das Am-

*monialsalz* verliert beim Verdampfen fast den ganzen Gehalt an Base; das *neutrale Barytsalz*,  $C_{20}H_{11}Ba_3O_{14}$ , ist ein weißes, amorphes, in Wasser, aber nicht in Weingeist lösliches Pulver; saure Barytsalze lassen sich als feste amorphe Massen oder als braungelber Syrup erhalten. Das *neutrale Kalksalz*,  $C_{20}H_{11}Ca_3O_{14}$ , ist dem Barytsalz ähnlich und liefert bei der trockenen Destillation ein aromatisch riechendes neutrales Oel, von welchem der bei 100 bis 112° siedende Theil der Formel  $C_{16}H_{14}O_2$  entspricht und wahrscheinlich dem Metaceton homolog ist. Der bei 208° siedende Theil besitzt alle Eigenschaften und die Zusammensetzung des Phorons,  $C_{18}H_{14}O_2$ . *Camphresinsäure Magnesia*,  $C_{20}H_{11}Mg_3O_{14}$ , durch Fällung mit Weingeist erhalten, ist ein amorpher, zu einer brüchigen Masse eintrocknender Niederschlag; das *neutrale Bleisalz*,  $C_{20}H_{11}Pb_3O_{14}$ , ein weißes, in Wasser unlösliches Pulver, ebenso das basische Salz,  $C_{20}H_{11}Pb_3O_{14} + 2PbO$ , welches durch Füllen mit Bleiessig oder Kochen des neutralen Salzes mit letzterem erhalten wird. Das *Silbersalz*,  $C_{20}H_{11}Ag_3O_{14}$ , ist ein in Wasser wenig löslicher, weißer, das *Kupfersalz*,  $C_{20}H_{11}Cu_3O_{14}$ , ein blaugrüner Niederschlag. *Camphresinsäureäthyl*,  $C_{20}H_{11}(C_4H_5)_3O_{14}$ , wird durch Erhitzen des Silbersalzes mit Jodäthyl auf 100°, oder durch Behandeln der alkoholischen Lösung der Säure mit Schwefelsäure oder Salzsäure erhalten. Es ist ein nicht flüchtiges, dickflüssiges Oel, von dem spec. Gew. 1,0775 bei 13°, gewürzhaftem Geruch und bitterem Geschmack, leicht in Weingeist und Aether, nur wenig in Wasser löslich. *Diäthylcamphresinsäure*,  $C_{20}H_{13}(C_4H_5)_3O_{14}$ , entsteht neben dem neutralen Aether beim Einleiten von salzs. Gas in die alkoholische Lösung der Säure und wird dem durch Wasser abgeschiedenen Oel durch schwache Natronlauge entzogen. Schüttelt man diese (mit Salzsäure neutralisirte) Lösung mit Aether, so hinterläßt letzterer die Verbindung als dickes zähes Oel, von dem spec. Gew. 1,128 bei 13°. Es verhält sich gegen Lösungsmittel wie der neutrale Aether,

Camphresin-  
säure.

Camphresinsäure.

reagirt aber stark sauer und wird durch Bleizucker gefällt. Bei längerem Kochen einer Lösung von Camphresinsäure in 2 Th. absolutem Alkohol entsteht ein durch Wasser fällbares, dickes, saures Oel, welches nach der Analyse der durch fractionirte Fällung erhaltenen Bleisalze ein Gemenge von Aethyl- und Diäthylcamphresinsäure ist, von welchen die letztere zuerst ausgefällt wird. *Camphresinsäure Methyl*,  $C_{20}H_{11}(C_2H_5)_3O_{14}$ , wird aus der mit Salzsäure gesättigten Lösung der Säure in Holzgeist als aromatisch riechendes, bläsigelbes, dickes Oel abgeschieden. Durch Einwirkung von Phosphorsuperchlorid auf Camphresinsäure entsteht ein nicht flüchtiges, nur wenig Chlor (4,1 pC.) enthaltendes ölarartiges Product. Die Lösung der Säure in concentrirter Schwefelsäure entwickelt beim Erwärmen auf  $100^\circ$  unter Bräunung Kohlensäure, aber kein Kohlenoxyd. (Wasserfreie Schwefelsäure verhält sich ähnlich.) Wasser scheidet dann ein braunes Oel ab, aus dessen weingeistiger Lösung sich Camphersäureanhydrid,  $C_{20}H_{14}O_6$ , in säulenförmigen Krystallen abscheidet. Die über dem Oel stehende wässrige Lösung enthält eine syrupartige schwefelhaltige Säure, welche nur in concentrirter Lösung durch Bleizucker gefällt wird. Beim Erhitzen der Camphresinsäure mit 3 Th. concentrirter Jodwasserstoffsäure auf  $100^\circ$  entsteht unter Abscheidung von Jod eine, noch nicht näher untersuchte, in Wasser lösliche, syrupartige, beim Stehen in braunen Körnern krystallisirende Verbindung. Brom erzeugt bei 10stündigem Erhitzen mit wässriger Camphresinsäure, leichter noch mit dem Natronsalz, neben Kohlensäure und Bromoform eine bromhaltige Säure. Durch Natriumamalgam wird die Camphresinsäure nicht verändert. — Erhitzt man die Camphresinsäure bei Luftzutritt, so wird sie dünnflüssig und entwickelt unter Bräunung und Wasserverlust weisse Dämpfe. Bei vorsichtiger, sehr langsamer Destillation im Oelbad geht zuerst bei  $100^\circ$  sauer reagirendes, Essigsäure und Aceton enthaltendes Wasser, und dann zwischen  $180^\circ$

und 220° ein öartiger, zum Theil zu tafelartigen Krystallen <sup>Camphresinsäure.</sup> erstarrender Körper über; zuletzt bildet sich bei etwa 270° ein weißes krystallinisches Sublimat, während viel Kohle bleibt. Den öartigen, durch Abgießen und wiederholte Destillation von den tafelförmigen Krystallen getrennten Körper bezeichnet Schwanert als *Pyrocamphresinsäure*, die tafelförmigen Krystalle als *Metacamphresinsäure*, das weiße Sublimat ist Camphersäureanhydrid,  $C_{20}H_{14}O_6$ . Die Pyrocamphresinsäure,  $C_{20}H_{14}O_8$ , ist ein blafs gelbes, dickflüssiges, in Wasser untersinkendes Oel, von aromatischem Geruch und nur wenig saurem, brennend gewürzhaftem Geschmack; es siedet bei 206 bis 210°, wird bei 0° nicht fest, löst sich nicht in Wasser aber mit stark saurer Reaction in Weingeist und Aether. Das Barytsalz ist ein weißer amorpher Niederschlag, ebenso das Bleisalz,  $C_{20}H_{11}Pb_3O_8$ . Die Metacamphresinsäure,  $C_{20}H_{10}O_{10}$ , krystallisirt aus der mit Thierkohle entfärbten weingeistigen Lösung in rhombischen Tafeln, welche bei 89° schmelzen, bei 66° erstarren, sich wenig in kaltem, leicht in heißem Wasser und in jeder Menge in Aether und Weingeist lösen. Die sauer reagirende wässrige Lösung wird weder für sich noch nach dem Neutralisiren durch Kalk- oder Barytsalze gefällt. Das Bleisalz,  $C_{20}H_7Pb_3O_{10}$ , ist ein weißer, amorpher Niederschlag. Die Camphresinsäure zerfällt demnach bei der trockenen Destillation in Pyro- und Metacamphresinsäure, Camphersäureanhydrid, Aceton, Essigsäure, Wasser, Kohlensäure und Kohle. — Die S. 396 erwähnte, aus der Mutterlauge der Camphersäure beim Mischen mit Wasser als zähflüssiges Oel sich ausscheidende Säure A ist nur wenig löslich in Wasser, leicht löslich in Weingeist und Aether und verwandelt sich beim Stehen über Schwefelsäure in eine zähe krystallinische Masse, deren Analyse der (nicht weiter controlirten) Formel  $C_{20}H_{16}O_{12}$  annähernd entspricht. Die aus der wässrigen Lösung der rohen Camphresinsäure in rindenförmig gruppirten Krystallkörnern sich absetzende Säure B ist in

Camphresinsäure.

Wasser schwer löslich und wird als Natronsalz durch Kalkwasser, Chlorcalcium, Chlorbaryum, salpeters. Silber und Quecksilberchlorid nicht verändert, aber durch Bleizucker, Bleiessig, Eisenchlorid und Kupfervitriol gefällt. Auch für diese Säure ist die Zusammensetzung nicht sicher ermittelt; die Analysen entsprechen nur annähernd der Formel  $C_{30}H_{16}O_{10}$ . Sofern Schwanert fand, daß aus 40 Grm. Campher 10 Grm. Camphersäure und 20,2 Grm. Camphresinsäure gebildet werden, und daß erstere wiewohl langsam durch Kochen mit Salpetersäure ebenfalls in Camphresinsäure übergeht, giebt Er für die Bildung beider aus Campher die Gleichung:  $4C_{30}H_{16}O_2 + 128NHO_3 = C_{30}H_{16}O_8 + C_{30}H_{14}O_{11} + 40CO_2 + 162HO + 128NO_2$ . Auch beim anhaltenden Kochen vieler ätherischen Oele und Harze mit concentrirter Salpetersäure wird Camphresinsäure gebildet. Zu ihrer Nachweisung erwärmt man 30 bis 40 Grm. Oel mit dem zehnfachen Gewicht Salpetersäure in einer nur zu  $\frac{1}{20}$  von dem Gemenge erfüllten Retorte bis zur Beendigung der ersten stürmischen Reaction und kocht dann das Ganze unter öfterem Zurückgießen der Säure 20 Stunden lang. Die saure Flüssigkeit wird dann mit kaltem Wasser vermischt und das Filtrat so oft verdampft, bis der salpetersäurefreie Rückstand sich klar in Wasser löst. Die Identität der so gewonnenen Säure mit Camphresinsäure wurde durch die Analyse des Bleisalzes, in einzelnen Fällen auch des Barytsalzes dargethan. Die nachstehenden Oele und Harze liefern Camphresinsäure: 1) *Campheröl*,  $C_{30}H_{16}O_2$  (neben Camphersäure). 2) *Wermuthöl*,  $C_{30}H_{16}O_2$ , (ohne Camphersäure); das Oel wird durch Salpetersäure grün, dunkelblau, schwarzbraun und geht dann in ein beim Kochen sich allmählig lösendes, zähes Harz über. 3) *Borneocampher*,  $C_{30}H_{18}O_2$  (neben Camphersäure). 4) *Cajeputöl*,  $C_{40}H_{18}O_2$  (ohne Camphersäure); das mit Schmidl's (1) Cajeputen-

(1) Jahresber. f. 1860, 480.

bihydrat identische Oel färbt sich mit Salpetersäure all-<sup>Camphresinsäure.</sup>mählig roth und verwandelt sich bei 60° unter heftigem Aufschäumen in ein gelbes, bei 18stündigem Kochen sich lösendes Harz. 5) *Pfeffermünzöl* und *Pfeffermünzcampher*,  $C_{20}H_{20}O_2$ , (neben wenig einer krystallisirbaren Säure, deren in Essigsäure unlösliches Kalksalz der Formel  $C_{10}H_9Ca_3O_{16}$  entspricht). 6) *Terpentinöl*,  $C_{20}H_{16}$ ; bei 20stündigem Kochen des Oels mit 12 Th. concentrirter Salpetersäure entsteht neben *Camphresinsäure* und einer geringen Menge der auch aus *Pfeffermünzöl* erhaltenen Säure,  $C_{10}H_{12}O_{16}$ , ein bläsiggelber harzähnlicher Körper, aus dessen blutrother ammoniakalischer Lösung nach der Entfärbung durch Thierkohle durch Säuren weisse *Insolinsäure* (1),  $C_{18}H_8O_4$ , gefällt wird. 7) *Citronenöl*,  $C_{20}H_{16}$ . 8) Verschiedene Harze und Gummiharze, wie *Osokerit*, *Bernstein*, *Ammoniakgummi*, *Galbanum* und *Cautschuk*. *Elemi*, *Olibanum*, *Mastix* und *Guttapercha* liefern ebenfalls *Camphresinsäure*, jedoch weniger rein.

Die von Stenhouse (2) in der Rinde des Lerchen-<sup>Larixinsäure.</sup>baums entdeckte *Larixinsäure* bildet nach W. H. Miller (3) sowohl sublimirt als aus Wasser krystallisirt monoklinometrische Combinationen, die, weil sie an der Luft rasch matt werden, schwierig messbar sind. Die aus wässriger Lösung erhaltenen unvollkommenen Krystalle zeigten die Formen  $\infty P . (\infty P \infty) . 0 P . (P \infty) (\frac{2}{3} P \infty)$ , mit annähernden Neigungen von  $\infty P : 0 P = 71^\circ 58'$ ,  $(\infty P \infty) : (P \infty) = 120^\circ 23'$ ,  $(\infty P \infty) : (\frac{2}{3} P \infty) = 111^\circ 21'$ ,  $(\infty P \infty) : 0 P = 90^\circ$ , und eine deutliche Spaltbarkeit nach  $0 P$ . Die durch Sublimation erhaltenen, der Benzoësäure ähnlichen, silberglänzenden Krystalllamellen haben eine grosse Neigung zur Zwillingsbildung mit dem Orthopinakoid als Verwachsungsebene.

(1) Jahresber. f. 1855, 481. — (2) Jahresber. f. 1861, 388. — (3) Chem. Soc. J. [2] I, 310.



Abietinsäure.

B. L. Maly (1) betrachtet jetzt, in Folge einer erneuten Untersuchung, die von Ihm aus Colophonium dargestellte *Abietinsäure* (2) mit der verdoppelten Formel  $C_{88}H_{64}O_{10}$  als eine zweibasische Säure. Die neutralen Alkalisalze entstehen beim Eintragen von trockenem kohlen. Alkali in die kochende alkoholische Lösung der Säure und Verdampfen des Filtrats als gelbliche amorphe, leicht in Wasser und Alkohol, aber nicht in kohlena. Alkali lösliche Masse. Durch Doppelzersetzung werden daraus die meisten anderen abietins. Salze erhalten. Das Ammoniaksalz bildet sich beim Auflösen der Säure in weingenistigem Ammoniak. In wässrigem Ammoniak quillt dieselbe auf und löst sich in der Wärme zu einer gallertartig erstarrten Masse. Das neutrale Magnesiasalz,  $C_{88}H_{62}Mg_2O_{10}$ , ist ein Anfangs flockiger, dann dichter Niederschlag; das saure Magnesiasalz,  $C_{88}H_{62}MgO_{10}$ , wird durch Eintragen von kohlena. Magnesia in die kochende alkoholische Lösung der Säure und Vermischen mit Wasser als leichtes weißes Pulver erhalten. Das Kalksalz,  $C_{88}H_{62}Ca_2O_{10}$ , das Barytsalz,  $C_{88}H_{62}Ba_2O_{10}$ , Zinksalz,  $C_{88}H_{62}Zn_2O_{10}$  und Silbersalz,  $C_{88}H_{62}Ag_2O_{10}$ , sind weiße Niederschläge; das flockige Thonerdesalz löst sich leicht in Aether und Schwefelkohlenstoff, ebenso das blaugrüne Kupfersalz  $C_{88}H_{62}Cu_2O_{10}$ . Amerikanisches Colophonium liefert etwa 80 pC. Abietinsäure, aber auch aus dem Harz einheimischer Abietineen (*P. Abies*, *P. Larix*) läßt sich dieselbe darstellen. Bei einer Gabe von 1 bis  $1\frac{1}{2}$  Grm. Abietinsäure findet sich im Harn abietins. Alkali und Säuren erzeugen dann einen gelblichweißen, dem gefällten Eiweiß ähnlichen, aber auf Zusatz von Alkohol verschwindenden Niederschlag.

---

(1) Wien. Acad. Ber. XLVIII (2. Abth.), 355; Ann. Ch. Pharm. CXXIX, 94; J. pr. Chem. XCII, 1; im Ausz. Chem. Centr. 1864, 508; Bull. soc. chim. VI, 380; J. pharm. [8] XLV, 279, — (2) Jahresber. f. 1861, 389.

J. Broughton (1) hat sich bemüht, die Anzahl der Körper zu berechnen, welche möglicherweise aus dem Ammoniak durch Substitution des Wasserstoffs mittelst einer bestimmten Anzahl von Alkohol- und Säureradicalen hervorgehen können. Bei Annahme von 52 einatomigen und 32 zweiatomigen Radicalen berechnet sich allein die Zahl der möglichen Triamine auf 35000 Millionen.

Organi-  
sche Basen.  
Anzahl der  
Derivate des  
Ammoniaks.

C. Stahlschmidt (2) hat, wie schon im Jahresber. f. 1862, 102 vorläufig erwähnt ist, das Verhalten des Jodstickstoffs zu Jodmethyl untersucht. Er fand vorerst, daß die Zusammensetzung des Jodstickstoffs selbst eine verschiedene ist, je nachdem bei seiner Darstellung die alkoholische Jodlösung mit wässrigem oder mit alkoholischem Ammoniak versetzt wird. Vermischt man eine bei gewöhnlicher Temperatur gesättigte Lösung von Jod in absolutem Alkohol mit 3 bis 4 Vol. concentrirtem wässrigem Ammoniak, so hat der niederfallende, mit kaltem Wasser gut ausgewaschene Jodstickstoff eine der Formel  $NJ_3$  entsprechende Zusammensetzung. Versetzt man dagegen die Jodlösung mit 2 bis 8 Vol. einer gesättigten Lösung von Ammoniak in absolutem Alkohol, so ist der abgeschiedene und mit absolutem Alkohol ausgewaschene Jodstickstoff nach der Formel  $NHJ_2$  zusammengesetzt (3). Der von Bunsen (4) untersuchte, im Wesentlichen nach dem letzteren Verfahren erhaltene Jodstickstoff,  $NJ_3 + NH_3$ , entsteht nach Stahlschmidt wahrscheinlich unter etwas geänderten Bedingungen. Versetzt man gut ausgewasche-

Basen aus  
Jodstickstoff.

(1) Chem. News VIII, 245. — (2) Pogg. Ann. CXIX, 421; im Ausz. Bull. soc. chim. VI, 149. — (3) Die Analyse dieser beiden Formen des Jodstickstoffs führte zu gleichem Resultat, sowohl bei verschiedenen Darstellungen, wie auch bei Anwendung verschiedener analytischer Methoden (Zersetzung mit Schwefelwasserstoff und Bestimmung des Jods als Jodsilber, des Stickstoffs als Platinsalmiak oder Zersetzung mit Salzsäure und Bestimmung des Jods in einem Theil der mit schwefliger Säure entfärbten Flüssigkeit als Jodpalladium und des Stickstoffs im anderen Theil als Platinsalmiak. — (4) Jahresber. f. 1852, 852.

Basen aus  
Jodstickstoff.

nen, noch feuchten Jodstickstoff,  $\text{NJ}_3$ , mit einem Ueberschuß von Jodmethyl, so tritt nach kurzer Zeit unter Entwicklung von Stickstoff Einwirkung ein. Nach 24 Stunden hat sich eine braune Flüssigkeit (A) abgeschieden, über welcher eine wässerige Lösung von Jodammonium und freier Jodwasserstoffsäure steht. Die braune Flüssigkeit (A) hinterläßt bei der Behandlung mit siedendem Alkohol eine kleine Menge eines ziegelrothen Körpers, während die alkoholische Lösung grüne Krystalle von Tetramethylammoniumpentajodid,  $\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{J}_5$ , absetzt, nach Rammelsberg's Bestimmungen im Wesentlichen von derselben Form wie sie Schabus (1) beschrieben hat. Nach dem Verdampfen schießt neben wenig Pentajodid Jodoform  $\text{C}_2\text{HJ}_3$  an, während eine schwarzbraune jodreiche Mutterlauge (B) bleibt. Wirkt das Jodmethyl auf Jodstickstoff bei Gegenwart von Ammoniak ein, so bildet sich im Wesentlichen unter denselben Erscheinungen neben dem Pentajodid eine mit diesem auskrystallisirende Verbindung von Tetramethylammoniumjodid mit Jodoform von der Formel  $\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{NJ}_7 = \text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{J} + 2 \text{C}_2\text{HJ}_3$ . Freies Jodoform ist unter den Producten nicht nachzuweisen. Die letztere Verbindung ist schwer löslich in absolutem Alkohol und fast unlöslich in gewöhnlichem Alkohol, Aether und Wasser. Die anfangs rothen Krystalle gehen beim Umkrystallisiren aus absolutem Alkohol in feine, häufig federartig gruppirte Nadeln von schwefelgelber Farbe über. Sie schmecken süß, gewürzhaft und riechen ganz wie Jodoform, von dem sie sich jedoch durch die Form und die Schwerlöslichkeit in Alkohol unterscheiden. Vermischt man eine alkoholische Lösung von Jodoform mit einer alkoholischen Lösung von Ammoniak und dann mit Jodmethyl, so krystallisirt die nämliche Verbindung heraus. Durch Schwefelkohlenstoff, Chloroform oder Wasser wird

(1) Jahresber. f. 1855, 540.

dieselbe in der Siedehitze in ihre Bestandtheile zerlegt. — Die obenerwähnte Mutterlauge (B) entwickelt mit Kalilauge übersättigt Ammoniak und läßt dann auf Zusatz von Wasser ein gelbes Pulver fallen, welchem durch heißen absoluten Alkohol Jodoform entzogen wird, während ein orange-gelber, in Alkohol nur unter Zersetzung löslicher Körper zurückbleibt, dessen Jodgehalt der Formel des Dijodmethyamins,  $N(C_2H_5)_2J_2$ , entspricht. Die von dem gelben Pulver abfiltrirte alkalische Flüssigkeit enthält, außer Ammoniak, Jodkalium und jods. Kali auch eine kleine Menge butters. Kali. Stahl Schmidt nimmt an, daß bei der Einwirkung des Jodstickstoffs auf Jodmethyl ein Theil nach der Gleichung:  $2NJ_3 + 3C_2H_5J = 2NH_3 + 3C_2HJ_3$  in Ammoniak und Jodoform, der andere überwiegende Theil aber nach der Gleichung:  $2NJ_3 + 9C_2H_5J = 2N(C_2H_5)_4J_6 + 2HJ + C_2HJ_3$  in Pentajodid, Jodwasserstoff und Jodoform sich umsetze. Die Entwicklung des Stickstoffs erklärt Er dadurch, daß ein Theil des Jodstickstoffs direct in seine Elemente zerfalle. Bei Anwesenheit von Ammoniak entstehe aus diesem und Jodmethyl Tetramethylammoniumjodid, welches seinerseits mit dem Jodoform die oben erwähnte Doppelverbindung bilde. — In dem Pentajodid des Tetramethylammoniums verhalten sich, nach Stahl Schmidt's Versuchen, 4 At. Jod genau so, als wären sie nicht gebunden. Wässerige Kalilauge erzeugt mit dem Pentajodid eine gelbe Lösung, welche neben Jodkalium und jods. Kali Tetramethylammoniumjodid enthält und aus welcher auf Säurezusatz das regenerirte Pentajodid wieder ausgeschieden wird. Mittelst unterschweflgs. Natrons können die 4 At. Jod wie freies Jod volumetrisch ermittelt werden. Fällt man eine warm gesättigte alkoholische Lösung des Pentajodids mit wässerigem Ammoniak oder behandelt man dasselbe im feingepulverten Zustande mit concentrirtem wässerigen Ammoniak, oder vermischt man eine alkoholische Jodlösung mit Tetramethylammoniumjodid und Ammoniak, so entsteht eine neue explosive

Basen aus  
Jodstickstoff.

Basen aus  
Jodstickstoff.

Verbindung, welche den Analysen zufolge mit der Formel  $C_8H_{13}N_2J_5 = N(C_2H_5)_4J_3 + NHJ_2$ , aus Tetramethylammoniumtrijodid und dem Jodstickstoff  $NHJ_2$ , oder, wiewohl weniger wahrscheinlich, mit der Formel  $C_8H_{13}N_2J_5 = N(C_2H_5)_4J_2 + NJ_3$  aus Tetramethylammoniumdijodid und dem Jodstickstoff  $NJ_3$  zusammengesetzt ist. Diese Verbindung ist nach dem Auswaschen mit Wasser braunschwarz oder dunkelgrün und wird durch Druck mit einem glatten Körper schön metallglänzend, wie das ursprüngliche Pentajodid. Beim stärkeren Reiben explodirt sie, jedoch etwas weniger heftig als gewöhnlicher Jodstickstoff, mit Zurücklassung von grünem krystallinischem Pentajodid. Sie kann vorsichtig getrocknet ohne Zersetzung aufbewahrt werden, explodirt leicht bei Berührung mit einer Federfahne, mit concentrirter Schwefelsäure oder beim Erhitzen über  $100^\circ$ . Durch Kalilauge wird sie erst in der Siedehitze unter Bildung von etwas Jodoform zersetzt; in Wasser und verdünntem Alkohol ist sie unlöslich; von heißem absolutem Alkohol wird sie wie es scheint unter Zersetzung und Bildung von Pentajodid mit brauner Farbe aufgenommen. Durch salpeters. Silber wird alles Jod unter Bildung von Jodsilber entzogen. Schwefelwasserstoff erzeugt Tetramethylammoniumjodid, Jodammonium, Jodwasserstoff und Schwefel:  $N(C_2H_5)_4J_3 + NHJ_2 + 6 HS = N(C_2H_5)_4J + NH_4J + 3 HJ + 6 S$ . Salzsäure scheidet freies Jod ab (nach einer Bestimmung 25,6 pC.). Im Mittel mehrerer Versuche explodirt die durch Fällung erhaltene Verbindung bei etwas höherer Temperatur ( $122^\circ$ ) als die durch directes Zusammenbringen von Pentajodid mit Ammoniak dargestellte ( $117^\circ$ ). Beide hinterlassen geschmolzenes Pentajodid, wenn sie vorsichtig einige Zeit unterhalb dieser Temperatur und dann erst über  $130^\circ$  erhitzt werden.

Methylamin.

H. Debus (1) hat, wie früher Mendius (2), jedoch

(1) Chem. Soc. J. [2] I, 249; Ann. Ch. Pharm. CXXVIII, 200; im Auss. Zeitschr. Chem. Pharm. 1863, 721; Chem. Centr. 1864, 8; Bull. soc. chim. VI, 381. — (2) Jahresber. f. 1862, 324.

nach einem anderen Verfahren, die Blausäure durch Wasser-<sup>Methylamin.</sup>stoffaddition in Methylamin verwandelt. Leitet man ein Gemenge von Blausäuredampf und Wasserstoffgas zuerst durch ein leeres Gefäß und ein geschmolzenes Chlorcalcium enthaltendes Rohr, sodann durch ein im Paraffinbad auf 110° erhitztes Rohr mit Platinschwarz und zuletzt in einen mit Salzsäure gefüllten Condensationsapparat, so entstehen, wenn die Dämpfe mit dem Platinschwarz in Berührung kommen, dichte weiße Nebel, die sich zu öligen Tropfen verdichten und von der Säure aufgenommen werden. Beim Verdampfen der letzteren bleibt dann ein fast ganz in absolutem Alkohol löslicher Rückstand von *salzs. Methylamin*. Dem angewendeten Platinschwarz entzieht Wasser leichtlösliches Cyanplatinmethylamin,  $\text{PtCy}, \text{C}_2\text{H}_5\text{N}, \text{HCy}$ , welches durch seine Anhäufung im Platinschwarz die weitere Wirkung des letzteren nach und nach verhindert. Nach der Gleichung  $2 \text{C}_2\text{NH} + \text{H}_2 = \text{C}_2\text{H}_5\text{N} + \text{C}_2\text{NH}$  entsteht demnach beim Zusammentreffen von Blausäure und Wasserstoff mit Platin blaus. Methylamin. Ein Theil dieses letzteren wird durch den Wasserstoffstrom fortgerissen, ein anderer bildet mit dem Platin das Doppelcyanür nach der Gleichung:  $\text{Pt} + \text{HCy} + \text{C}_2\text{H}_5\text{N}, \text{HCy} = \text{PtCy} + \text{C}_2\text{H}_5\text{N}, \text{HCy} + \text{H}$ . — Ammoniak zerfällt, wie Kuhlmann schon angegeben hat, in Berührung mit glühender Kohle nach der Gleichung  $\text{C}_2 + 4 \text{NH}_3 = 2 [\text{C}_2\text{N}(\text{NH}_4)] + \text{C}_2\text{H}_4$  in Cyanammonium und Sumpfgas, ohne Bildung von Methylamin. Leitet man den mit Wasserstoff gemengten Dampf von salpetrig. Aethyl über auf 110° erhitztes Platinschwarz, so tritt eine heftige Reaction unter Ammoniakbildung ein, wahrscheinlich entsprechend der Gleichung:  $\text{C}_4\text{H}_5, \text{NO}_4 + \text{H}_2 = \text{C}_4\text{H}_6\text{O}_2 + \text{NH}_3 + 2 \text{HO}$ .

H. Ritthausen (1) wies im Weizenbrand neben <sup>Trimethyl-</sup>Ammoniak die Anwesenheit einer kleinen Menge von Trimethylamin nach.

(1) J. pr. Chem. LXXXVIII, 147 (vgl. Wals, Jahresber. f. 1854, 479).

Aethyl-,  
Diäthyl- und  
Triäthyl-  
amin.

W. Heintz (1) fand, bezüglich der von Lea (2) angegebenen Methode zur Darstellung von Aethylbasen, daß eine Mischung von salpeters. Aethyl mit 3 Vol. alkoholischer Ammoniaklösung bei 12stündigem Erhitzen auf 100° sich vollkommen unter Bildung von Aethyl-, Diäthyl- und Triäthylamin umsetzt. Man destillirt zur Trennung dieser Basen die salpeters. Salze mit Natronlauge, indem man das Destillat in verdünnter Salzsäure auffängt, verdampft die Chlorverbindungen zur Trockne, behandelt mit absolutem Alkohol und zersetzt die vom Salmiak abfiltrirte Lösung (nach dem Verjagen des Alkohols) durch Natronlauge in der Wärme. Die sich entwickelnden Basen werden in einem stark erkälteten Kolben aufgefangen und im Wasserbad über geschmolzenes Natronhydrat rectificirt. Bringt man das Gemenge der Basen mit überschüssigem Oxaläther in Berührung, indem man mit der Vorsicht erhitzt, daß die verdichteten Dämpfe wieder zurückfließen, so erhält man bei nachheriger Destillation im Wasserbade reines Triäthylamin, während der mit Wasser erhitzte Rückstand neben auskrystallisirendem Diäthyloxamid auch Aethyl- und Diäthyloxaminsäure enthält (vgl. S. 355). Nach der von Hofmann (3) angegebenen Scheidungsmethode der Aethylbasen erhält man demnach zwar das Triäthylamin rein, aber ein Theil des Aethyl- und Diäthylamins geht in Folge der Bildung der genannten Aminsäuren verloren; ebenso läßt sich mittelst dieses Verfahrens nur das Triäthylamin mit Sicherheit erkennen.

A. Geuther (4) hat (gemeinschaftlich mit Kreutzhage) die Einwirkung von salpetrigs. Kali auf salzs. Di-

(1) Ann. Ch. Pharm. CXXVII, 43; Chem. Centr. 1864, 57; Bull. soc. chim. VI, 31. — (2) Jahresber. f. 1861, 498. — (3) Jahresber. f. 1861, 494. — (4) Ann. Ch. Pharm. CXXVIII, 151; Nachr. d. Univ. und der k. Ges. der Wissensch. zu Göttingen 1863, 192; Arch. Pharm. [2] CXVI, 14; Zeitschr. Chem. Pharm. 1863, 602; Chem. Centr. 1864, 62 (auch 1864, 240); Bull. soc. chim. VI, 382.

äthylamin untersucht, im Anschluß an eine frühere Beobachtung von A. W. Hofmann (1), wonach salzs. Aethylamin unter denselben Umständen in Stickgas, Wasser, salpetrigs. Aethyl und wenig eines aromatischen Oels zerfällt. Erwärmt man salzs. Diäthylamin und salpetrigs. Kali (beide in neutraler concentrirter Lösung), so entwickelt sich (ohne Bildung von salpetrigs. Aethyl) Stickgas neben wenig Stickoxyd und in der gut abgekühlten Vorlage sammelt sich eine gelbe wässerige Lösung, auf welcher ein ölartiger Körper schwimmt. Letzteren bezeichnet Geuther als *Nitrosoäthylin*, sofern er zum Diäthylamin in derselben Beziehung steht, wie das Nitrosophenylin zum Anilin (2). Von mit übergegangenem Diäthylamin befreit man das Nitrosoäthylin durch nochmalige Destillation der mit Schwefelsäure neutralisirten Flüssigkeit. Das zurückbleibende schwefels. Diäthylamin wird durch wiederholte Behandlung mit salpetrigs. Kali vollkommen in Nitrosoäthylin übergeführt und letzteres, nach dem Entwässern mittelst Chlorcalcium im Kohlensäurestrom rectificirt, unter Auf- fangung des bei etwa 176° übergehenden Antheils. Das Nitrosoäthylin,  $C_8H_{10}N_2O_2$ , ist ein schwach gelbliches ölartiges Liquidum von eigenthümlichem aromatischem Geruch und brennendem Geschmack; es siedet bei 176°,9 und hat das spec. Gew. 0,951 bei 17°,5. An der Luft wird es allmählig braun. In concentrirter wässeriger Salzsäure löst es sich zu einer dunkeln Flüssigkeit, welche beim Erhitzen Stickoxydgas entwickelt, während salzs. Diäthylamin in Lösung bleibt. Die Entstehung wie die Zersetzung des Nitrosoäthylins erklärt Geuther durch die Gleichung:  $C_8H_{11}N + NO_2 = C_8H_{10}N_2O_2 + HO$ ; die in letzterem Falle gebildete salpetrige Säure zersetze sich in Stickoxyd und Salpetersäure. Salzs. Gas wird von Nitrosoäthylin unter Bildung einer dicken Flüssigkeit absorbirt, in welcher nach

Aethyl-,  
Diäthyl- und  
Triäthyl-  
amin.

(1) Jahresber. f. 1850, 440. — (1) Vgl. indessen S. 431.



Entfernung des Salzsäureüberschusses durch einen Kohlen- säurestrom blätterige, in Wasser leicht lösliche Krystalle entstehen. Auch bei der Einwirkung von Chlor bilden sich krystallinische Producte.

Phenylbasen  
und Ver-  
wandtes.  
Anilin (Nitro-  
benzol).

H. Vohl (1) empfiehlt zur Darstellung des Nitro- benzols für Parfümeriezwecke, das käufliche Benzol vor der Nitrirung durch Destillation unter 83° von einem flüch- tigen schwefelhaltigen Körper zu befreien. Das nitrirte Benzol wird dann im Wasserdampfstrom destillirt und der im Wasser gelöst bleibende Antheil des Products durch Kochsalz abgeschieden. Die Reduction des Nitrobenzols zu Anilin bewirkt Vohl durch eine Lösung von Trauben- zucker in concentrirter Kalilauge, über welche das Product zur vollkommeneren Umwandlung wiederholt in einem Strom von Wasserdampf abdestillirt wird. Der im Wasser gelöst bleibende Antheil des Anilins ist durch Kochsalz oder Glaubersalz auszuscheiden. — Nach A. Kremer (2) läßt sich Nitrobenzol mit Vorthail durch Wasser und Zink- staub, ohne Mitwirkung von Säure oder Alkali, in Anilin umwandeln:  $C_{12}H_5(NO_2) + 6 Zn + 2 HO = C_{12}H_9N + 6 ZnO$ . Man erwärmt 2 bis 2½ Th. Zinkstaub (dem bei der Gewinnung des Zinks zuerst übergehenden, 80 bis 95 pC. Metall enthaltenden Product), 5 Th. Wasser und 1 Th. Nitrobenzol in einer Retorte mit aufwärts gerich- tetem Kühlrohr zuerst gelinde, dann bis zum Sieden. Nach vollendeter Umwandlung (wenn das Product sich völlig in verdünnter Salzsäure löst) destillirt man das (63 bis 65 pC. des Nitrobenzols betragende) Anilin mit Wasser ab. Durch Wasserstoff reducirtes Eisen bewirkt die Reduction des Nitrobenzols ebenfalls, jedoch weit lang- samer als Zinkstaub.

(1) Dingl. pol. J. CLXVII, 458; Vierteljahrsschr. pr. Pharm. XIII, 98; f. Nitrobenzol: Chem. Centr. 1868, 879; f. Anilin: Chem. News VIII, 65. — (2) Dingl. pol. J. CLXIX, 877; J. pr. Chem. XC, 255.

H. Schiff (1) hat Untersuchungen über Verbindungen des Anilins mit Metallsalzen und über die Bildung des Anilinroths (Fuchsin) veröffentlicht. Als *Metallanile* bezeichnet Er eine den Metallaminen analoge und ähnlich wie diese durch Vereinigung von Anilin mit Metallsalzen entstehende Reihe von Verbindungen mit folgenden allgemeinen Formeln (worin  $M' = \text{Zn, Cd, Sn, Cu, Hg}$ ;  $M'' = \text{Sn}''$ ;  $M''' = \text{Sb, As, Bi}$ ) :

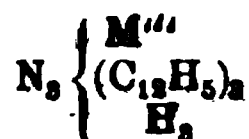
Monometallanil



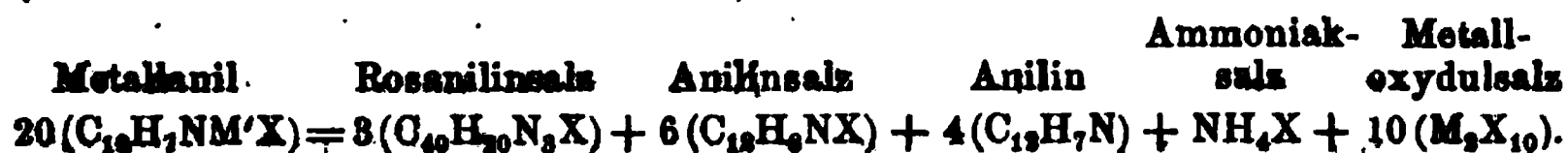
Dimetallanil



Trimetallanil



Diese Metallanile sind sämmtlich farblos, an der Luft unveränderlich und gut krystallisirbar. Sie sind theils löslich, theils lassen sie sich ohne Zersetzung schmelzen, sublimiren oder destilliren. In allen Fällen, in welchen Anilinroth durch Einwirkung von Metallsalzen auf Anilin erzeugt wird, bildet sich zuerst ein Metallanilderivat und erst dieses liefert bei höherer Temperatur zersetzt das Anilinroth. Im Allgemeinen erfolgt die Umsetzung nach der Gleichung (worin  $X = \text{Säurebestandtheil}$ ) :



Bei der Bildung des Anilinroths mittelst Arsensäure wird, wie Bolley fand,  $\frac{1}{3}$  derselben zu arseniger Säure reducirt. — Die einzelnen von Schiff (2) beschriebenen Metallanilsalze sind folgende : *Salz*. Zinkanil,  $\text{C}_{12}\text{H}_7\text{ZnN, Cl}$ , krystallisirt in schiefen rhombischen Prismen, die sich leicht in Wasser und Alkohol lösen und beim längeren Kochen in Anilin und Chlorzink zerfallen. Mit Platinchlorid bildet

(1) Ann. Ch. Pharm. CXXV, 360; CXXVII, 387; J. pr. Chem. LXXXIX, 226; Zeitschr. Chem. Pharm. 1863, 370; Dingl. pol. J. CLXVIII, 446; Compt. rend. LVI, 545. — (2) Compt. rend. LVI, 268; Instit. 1863, 52; Bull. soc. chim. V, 65; Zeitschr. Chem. Pharm. 1863, 152.

**Metallanile** es ein körnig krystallisirendes Salz. Das brom- und jodwasserstoffe. Zinkanil,  $C_{12}H_7ZnN, Br$  und  $C_{12}H_7ZnN, J$ , sind der Chlorverbindung ähnlich. Das schwefels. Zinkanil,  $C_{12}H_7ZnN, S_2O_8$ , ist löslicher und dient zur Darstellung der vorstehenden Salze, sofern dieselben auf Zusatz von Chlor-, Brom- oder Jodkalium zu einer Mischung von Anilin mit wässerigem schwefels. Zink in farblosen Krystallen niederfallen. In ähnlicher Weise werden die Salze des Cadmiumanils erhalten. Die des Cupranils sind sehr wenig in Wasser löslich und leicht zersetzbar. Salzs. Stannosanil,  $C_{12}H_7SnN, Cl$ , bildet sich als wenig lösliche krystallinische Masse beim Vermischen gleicher Aeq. Anilin und Zinnchlorür; salzs. Stannicanil,  $C_{24}H_{14}SnN_2Cl_2$ , entsteht unter heftiger Erhitzung durch vorsichtiges Vermischen von 2 Aeq. Anilin mit 2 Aeq. Zinnchlorid oder durch Eintropfen von Anilin in eine Lösung von Zinnchlorid in Benzol als weißes krystallinisches Pulver, welches durch Wasser unter Abscheidung von Zinnoxid zersetzt wird. Beim Erhitzen geht es auch in einem trockenen Kohlen säurestrom nach der obigen Gleichung in Zinnchlorür, Anilin, Ammoniak und Rosanilin über. — Salpeters. Mercuranil,  $N, C_{12}H_5, H_2, Hg, NO_6$ , erhält man (1) beim Vermischen von Anilin oder salpeters. Anilin mit salpeters. Quecksilberoxyd als weißen Niederschlag, der in Berührung mit verdünnter Säure krystallinisch wird. Beim Erhitzen mit Wasser verliert das Salz salpeters. Anilin und verwandelt sich in weißes pulveriges salpeters. Dimercuranil,  $N, C_{12}H_5, Hg_2H, NO_6 + HO$ , und dieses geht bei längerer Einwirkung von siedendem Wasser in nicht weiter veränderliches salpeters. Trimercuranil,  $N, C_{12}H_5, Hg_3, NO_6 + 2 HO$ , über. Auch salpeters. Quecksilberoxydul bildet mit Anilin eine der Formel  $N, C_{12}H_5, Hg_2H_2, NO_6$  entsprechende, leicht zersetzbare krystallinische Verbindung.

(1) Compt. rend. LVI, 491.

Die schon von Gerhardt dargestellte Verbindung von Anilin mit Quecksilberchlorid betrachtet Schiff als *salzs. Mercuranil*,  $N, C_{12}H_5, Hg, H_2, Cl$ ; es zersetzt sich bei Luftabschluss auf  $100^\circ$  erhitzt unter Bildung von Fuchsin und ist die bei der Bereitung des letzteren auftretende intermediäre Verbindung. Quecksilberchlorür verbindet sich selbst bei  $100^\circ$  nicht mit Anilin; bei  $150^\circ$  entsteht, unter Abscheidung von Metall, Fuchsin. *Jodwasserstoffs. Mercuranil* wird durch doppelte Zersetzung in gelblichen Blättchen erhalten und verwandelt sich bei  $100^\circ$  in den rothen Farbstoff; *blaus. Mercuranil*,  $N, C_{12}H_5, Hg, H_2, Cy$ , scheidet sich beim Vermischen von Anilin mit einer heißen wässerigen Lösung von Cyanquecksilber in langen Nadeln ab. Das Salz schmilzt sehr leicht und zerfällt schon bei  $80^\circ$  in seine Bestandtheile; es wird durch Alkalien oder Jodkalium nicht zersetzt und liefert keinen Farbstoff. — Verbindungen von 3 Aeq. Anilin mit 1 Aeq. Dreifach-Chlorantimon, Chlorarsen oder -Wismuth (Trimetallanile) bilden sich nach Schiff (1) entweder direct, oder durch Zusatz von Anilin zu einer Lösung der Salze in Benzol. *Anilin-Antimonchlorür*,  $3 C_{12}H_7N, SbCl_3$ , oder *chlorwasserstoffs. Stibanil*,  $(C_{12}H_5)_3 \overset{Sb'''}{H_3} \left\{ N_3, 3 HCl \right.$ , ist eine weisse krystallinische, nur in Anilin lösliche und daraus in feinen Nadeln anschliessende Masse, welche durch Wasser zersetzt und durch Salzsäure in ein Doppelsalz übergeführt wird. Es schmilzt bei etwa  $80^\circ$ , erstarrt wieder zu langen Nadeln und wird bei der Destillation theilweise zersetzt. *Anilin-Antimonjodür*,  $3 C_{12}H_7N, SbJ_3$ , bildet sich bei  $100$  bis  $120^\circ$  und setzt sich aus überschüssigem Anilin in gelben Nadeln ab, welche beim Kochen mit ätzenden Alkalien unter Bildung von Anilin, Antimonoxyd und Jodkalium zerfallen. *Anilin-Arsenchlorür*,  $3 C_{12}H_7N, AsCl_3$ , ist krystallinisch,

(1) Compt. rend. LVI, 1095; Zeitschr. Chem. Pharm. 1868, 477.

schmilzt gegen  $90^{\circ}$  und destillirt ohne Zersetzung zwischen  $205$  und  $210^{\circ}$ . Es ist unter Abscheidung von arseniger Säure etwas löslich in Wasser. Die entsprechende Jodverbindung wird weder durch kaltes Wasser noch durch verdünnte Salzsäure verändert, durch kochenden Alkohol zerfällt es in jodwasserstoffs. Jodanilin und in braune Flocken von Einfach-Jodarsen:  $3 \text{C}_{12}\text{H}_7\text{N}, \text{AsJ}_3 = \text{AsJ} + \text{C}_{12}\text{H}_6\text{JN}, \text{HJ} + 2 \text{C}_{12}\text{H}_7\text{N}$ . Anilin-Wismuthchlorür,  $3 \text{C}_{12}\text{H}_7\text{N}, \text{BiCl}_3$ , ist eine schmelzbare, kaum krystallinische Masse, welche durch Wasser sehr langsam zersetzt und in höherer Temperatur violett aber nicht roth wird. Beim Vermischen von Anilin mit einer wässerigen Lösung von Chlorwismuth entsteht ein weißer, der Formel  $\text{C}_{12}\text{H}_7\text{N}, \text{BiO}_2\text{Cl}$  entsprechender Niederschlag.

#### Arsenanilid.

Behandelt man nach B é c h a m p (1) das Product der Einwirkung der Wärme auf arsens. Anilin mit einer Lösung von kohlen. Natron, so bildet sich unter Entwicklung von Kohlensäure ein klebriger, aus färbenden Materien und Anilin bestehender Niederschlag, während die verdampfte Lösung auf Zusatz von Salpetersäure rosenrothe Krystalle von *Arsenanilid*,  $\text{C}_{12}\text{H}_7\text{AsNO}_6$ , absetzt, die durch Krystallisation aus Wasser und Alkohol unter Zusatz von Thierkohle farblos werden. Das neue Anilid ist in der Wärme zersetzbar, es löst sich unverändert in Alkalien, wird aber beim Schmelzen damit in Anilin und arsens. Alkali zerlegt; es zersetzt kohlensaure Salze unter Bildung krystallisirbarer Verbindungen. Das Natronsalz,  $\text{C}_{12}\text{H}_7\text{NaAsNO}_6$ , krystallisirt in rectangulären Prismen, wie auch das Kalisalz; das Barytsalz bildet schiefe Prismen. Das Silbersalz ist wasserfrei und ebenfalls krystallisirbar; das Blei- und Kupfersalz sind voluminöse Niederschläge. B é c h a m p betrachtet die neue Verbindung als *Phenarsenylammoniumoxydhydrat*,  $[(\text{C}_{12}\text{H}_5, \text{H}_2, \text{AsO}_4)\text{N}]\text{O}, \text{HO}$ .

(1) Compt. rend. LVI, 1172; Bull. soc. chim. V, 518; Zeitschr. Chem. Pharm. 1863, 583.

Behandelt man nach A. W. Hofmann (1) Anilin mit Braunstein und verdünnter Schwefelsäure, so bildet sich nach der Gleichung:  $C_{12}H_7N + O_4 = C_{12}H_4O_4 + NH_3$  etwas Chinon. Der grössere Theil des Anilins erleidet aber eine tiefer gehende Veränderung. Ersetzt man das Anilin durch Benzidin, so sublimirt eine reichliche Menge Chinon:  $C_{24}H_{12}N_2 + 2HO + O_6 = 2C_{12}H_4O_4 + 2NH_3$ . Eine Lösung von Chinon in Anilin erstarrt bald zu einer krystallinischen Masse, welche sich weder in Wasser, noch in Alkohol oder Aether löst. Lässt man aber Chinon auf Anilin bei Gegenwart einer grossen Menge siedenden Alkohols einwirken, so setzen sich aus der braunen erkaltenden Lösung rothbraune, fast metallglänzende Schuppen ab, welche nach dem Waschen mit Alkohol der Formel



liefert durch Verdampfen mit Salzsäure ein Gemenge von salzs. Anilin mit Hydrochinon, welches letztere durch Aether entzogen werden kann. Die Einwirkung des Anilins auf Chinon entspricht demnach der Gleichung:  $2C_{12}H_7N + 3C_{12}H_4O_4 = C_{36}H_{14}N_2O_4 + 2C_{12}H_6O_4$ . — Der von Hesse (2) durch Einwirkung von Chloranil auf Anilin erhaltene und mit der complicirten Formel  $C_{34}H_{31}Cl_4N_5O_8$  als Dichlorchinoylpentaphenylamid bezeichnete Körper hat nach Hofmann's Analyse die Formel



wie das oben erwähnte Chinonderivat, nach der Gleichung:  $4C_{12}H_7N + C_{12}Cl_4O_4 = C_{36}H_{12}Cl_2N_2O_4 + 2(C_{12}H_7N, HCl)$ . Das von Laurent durch Einwirkung von Chloranil auf Ammoniak erhaltene Chloranilamid hat danach die For-

Verbindungen von Anilin mit Chinon und Chloranil.

(1) Lond. R. Soc. Proc. XIII, 4; Compt. rend. LVI, 1148; Bull. soc. chim. V, 519; Zeitschr. Chem. Pharm. 1863, 428; Chem. News VIII, 63; Chem. Centr. 1863, 901. — (2) Jahresber. f. 1860, 288.

mel  $C_{12}H_4Cl_2N_2O_4 = (C_6Cl_2O_4) \{ \begin{smallmatrix} H_4 \\ N_2 \end{smallmatrix} \}$ . Toluidin liefert mit Chinon und Chloranil analoge Verbindungen.

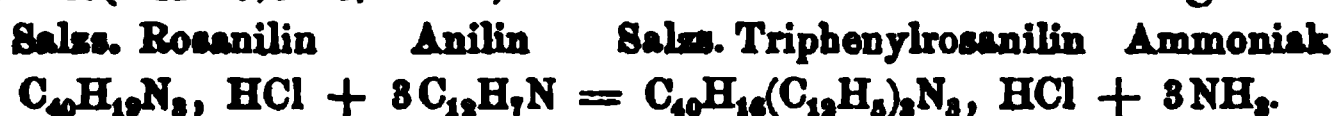
Rosanilin  
(Anilinroth).

A. W. Hofmann (1) hat bei einer Vergleichung der Eigenschaften des auf verschiedenem Wege dargestellten Anilins die Beobachtung gemacht, daß reines, bei  $182^\circ$  siedendes, aus Indigo oder aus reinem Benzol (aus Benzoëssäure wie aus Steinkohlentheeröl abstammend) bereitetes Anilin durch Behandlung mit Quecksilberchlorid, Zinnchlorid oder Arsensäure kein Anilinroth liefert. Er theilt mit, daß diese Thatsache dem Anilinfabrikanten E. C. Nicholson schon seit längerer Zeit bekannt war. Käufliches, zwischen  $180$  und  $220^\circ$  siedendes Anilin liefert dagegen ziemliche Mengen von Anilinroth, zum Beweis, daß dasselbe eine von dem normalen Anilin verschiedene, aber zur Bildung des Farbstoffs, nothwendige Base enthält. In einer weiteren Mittheilung zeigt Hofmann (2), daß auch reines Toluidin keinen Farbstoff bildet. Erhitzt man aber eine Mischung von reinem Anilin und reinem Toluidin mit Quecksilberchlorid, Zinnchlorid oder Arsensäure so entsteht sogleich ein prachtvolles, intensiv tingirendes Roth. Auch liefs sich aus käuflichem, zur Darstellung des rothen Farbstoffs besonders geeignetem Anilin durch Umwandlung in oxals. Salz Toluidin darstellen. — Nach G. Delvaux (3) bildet sich beim 6 bis 8 stündigen Erhitzen eines Gemenges von (1 Aeq.) trockenem salzs. Anilin und (1 Aeq.) Anilin auf  $150^\circ$  (und überhaupt beim Erhitzen der Anilinsalze) ein Rosanilinsalz

(1) Lond. R. Soc. Proc. XII, 645; Compt. rend. LVI, 1033; Chem. News VII, 292; Bull. soc. chim. V, 522; Zeitschr. Chem. Pharm. 1863, 393; Dingl. pol. J. CLXIX, 374; Chem. Centr. 1864, 159. — (2) Lond. R. Soc. Proc. XII, 647; Compt. rend. LVI, 1062; Zeitschr. Chem. Pharm. 1863, 395; Dingl. pol. J. CLXIX, 376; Chem. Centr. 1864, 159. — (3) Compt. rend. LVI, 445; Bull. soc. chim. V, 248; Zeitschr. Chem. Pharm. 1863, 216; J. pr. Chem. LXXXVIII, 496; Dingl. pol. J. CLXVIII, 142.

(Fuchsin). In reichlicherer Menge bildet sich dasselbe beim Erhitzen des Gemenges von salzs. Anilin und Anilin mit 10 Th. Sand während 15 Stunden auf 110 bis 120°, während 5 bis 6 Stunden auf 150°, oder während 2 bis 3 Stunden auf 180°. Durch Behandlung mit siedendem Wasser wird der Farbstoff entzogen; der in Wasser unlösliche, in Alkohol mit rother Farbe lösliche Theil enthält indessen noch eine Quantität des Farbstoffs, der nur durch Behandlung mit einer Base ganz in Lösung geht.

Das zuerst von Girard und de Lair, später von Persoz, de Luynes und Salvétat (1) dargestellte Anilinblau ist nach A. W. Hofmann (2) *Triphenyl-Rosanilin*,  $C_{40}H_{16}(C_{12}H_5)_3N_3$ ; es entsteht durch Einwirkung von überschüssigem Anilin auf Rosanilin (Anilinroth) in höherer Temperatur, am leichtesten wenn ein Rosanilinsalz (besonders essigs. oder benzoës. Rosanilin) mit Anilin oder umgekehrt ein Anilinsalz mit Rosanilin erhitzt wird. Der hierbei sich bildende blaue Farbstoff ist das Salz einer, wie schon Nicholson nachwies, farblosen Base. Das im Handel vorkommende Salz, das *salzs. Triphenyl-Rosanilin*,  $C_{40}H_{16}(C_{12}H_5)_3N_3, HCl$ , entsteht nach der Gleichung :



Es ist ein kaum krystallinisches, bläulichbraunes, bei 100° braunes Pulver, völlig unlöslich in kaltem und heißem Wasser wie in Aether, schwer löslich in Alkohol. Aus der tiefblauen heiß gesättigten alkoholischen Lösung setzt es sich in krystallinischen Körnern ab; beim Verdampfen bleibt es als kupfer- oder goldfarbige Haut zurück. Die freie Base erhält man durch Vermischen der concentrirten

(1) Vgl. Jahresber. f. 1860, 784; f. 1861, 949. — (2) Vorl. Anzeige: Lond. R. Soc. Proc. XII, 578; Chem. News VII, 271; Compt. rend. LVI, 945; Zeitschr. Chem. Pharm. 1863, 369; ausführlich: Lond. R. Soc. Proc. XIII, 9; Compt. rend. LVII, 25; Bull. soc. chim. V, 524; Chem. News VIII, 49; Zeitschr. Chem. Pharm. 1863, 437; Dingl. pol. J. CLXX, 58.



Triphenyl-  
rosanilin  
(Anilinsblau).

Lösung des salzs. Salzes in ammoniakhaltigem Alkohol mit Wasser als eine weißliche, geronnene Masse, welche beim Waschen und Trocknen bläulich und beim Erhitzen braun wird. Sie schmilzt bei  $100^{\circ}$  ohne Gewichtsverlust, krystallisiert nur undeutlich, löst sich sehr leicht in Alkohol und Aether und bildet beim freiwilligen Verdunsten eine fast amorphe Masse. Die Zusammensetzung entspricht der Formel  $C_{40}H_{16}(C_{12}H_5)_3N_3 \cdot 2HO$ . Von den der Chlorverbindung sehr ähnlichen Salzen wurden untersucht:

Bromwasserstoffs.	Triphenylrosanilin	$C_{40}H_{16}(C_{12}H_5)_3N_3 \cdot HBr$ .
Jodwasserstoffs.	"	$C_{40}H_{16}(C_{12}H_5)_3N_3 \cdot HI$ .
Salpeters.	"	$C_{40}H_{16}(C_{12}H_5)_3N_3 \cdot HNO_3$ .
Schwefels.	"	$2 [C_{40}H_{16}(C_{12}H_5)_3N_3] \cdot H_2S_2O_8$ .

Dreiatomige Salze, wie sie das Rosanilin bildet, lassen sich aus dem Triphenylrosanilin nicht darstellen. In Berührung mit Zink und Salzsäure wird die alkoholische Lösung des salzs. Salzes rasch entfärbt und Wasser erzeugt dann einen kaum krystallinischen weißen Niederschlag, der durch Waschen mit Wasser und Lösen in Aether rein erhalten wird. Dieselbe Verbindung erzeugt sich, jedoch weniger rein, durch Behandlung des salzs. Salzes mit Schwefelammonium und Lösen des mit Schwefel gemengten Products in Schwefelkohlenstoff. Es bleibt dabei eine braune harzartige, noch nicht näher untersuchte Substanz ungelöst, während durch Verdampfen der Lösung, Auskochen des Rückstandes mit Aetznatron und Auflösen des in dem Alkali unlöslichen Theils in Aether beim Verdunsten des letzteren ein sprödes Harz erhalten wird, dessen Zusammensetzung der Formel des *Triphenylleucanilins*,  $C_{40}H_{18}(C_{12}H_5)_3N_3$  entspricht. Dasselbe besitzt nicht mehr die Eigenschaften einer Base und wird durch Oxydationsmittel wieder in die ursprüngliche Verbindung zurückgeführt. Erhitzt man die farblose Lösung des Triphenylleucanilins mit einigen Tropfen Platinchlorid, so tritt die prachtvoll blaue Farbe der Salze des Triphenylrosanilins auf. — Jodmethyl und Jodäthyl wirken, namentlich bei Gegenwart

von Alkohol, schon bei 100°, Jodamyl erst bei 160 bis 180° auf Rosanilin ein. Das mit Jodäthyl entstehende Jodür ist in Alkohol mit prachtvoll blauvioletter Farbe löslich. Nach der Zersetzung mit Natron und noch zweimaliger Behandlung mit Jodäthyl wurde eine der Formel  $C_{40}H_{16}(C_6H_5)_3N_3$ ,  $C_6H_5J$  entsprechende Verbindung erhalten, welche aus der alkoholischen Lösung durch Wasser harzartig gefällt wird. Sie verwandelt sich beim Erkalten in eine krystallinische, wie die Rosanilinsalze und deren Phenylderivate metallglänzende Masse. — H. Schiff (1) betrachtet nach seinen Analysen das Anilinblau als ein Tetramin von der Formel  $N_4(C_{40}H_{19})(C_{12}H_5)_3$ ; die bei seiner Bildung durch Erhitzen von Rosanilin mit Anilin eintretende Ammoniakentwicklung erklärt Er durch primäre Umwandlung des Anilins in (sich dann mit dem Rosanilin verbindendes) Triphenylamin. Beim Schmelzen des Anilinblaus in verschlossenen Röhren erzeuge sich (neben Gasen, Ammoniak und anderen Producten) wieder rückwärts etwas Rosanilin und durch Kalihydrat werde aus dem Anilinblau eine krystallinische Base abgeschieden, deren weingeistige Lösung sich mit Säuren tief blau färbe, unter Bildung kupferglänzender, krystallisirbarer Salze. Durch Erhitzen von Rosanilin mit den Jodüren der Alkoholradicale entstehen Substitutionsproducte, deren Salze aus der violetten weingeistigen Lösung durch stärkere Säuren in grünen oder kupferrothen Krystallen abgeschieden werden. Mit Phenylalkohol erhärtet das Rosanilin beim Erhitzen auf 200° zu einer dunkelrothen, kein Anilinblau enthaltenden Masse. Durch Einwirkung von Kalium auf Anilin entsteht (unter Wasserstoff- und Ammoniakentwicklung) eine braune Masse, deren weingeistige Lösung mit Säuren carmoisinroth wird und die vielleicht ein dem Kaliumamid vergleichbares Derivat des Anilins oder

Triphenyl-  
rosanilin.  
(Anilinblau).

(1) Ann. Ch. Pharm. CXXVII, 342; Zeitschr. Chem. Pharm. 1868, 449; Compt. rend. LVI, 1284; Bull. soc. chim. V, 523.

Rosanilins enthält. Zerreibt man Anilin mit 2 Th. antimons. oder zinns. Alkali zu einem dünnen Brei und übersättigt dann mit Salzsäure, so entsteht ein scharlachrother, in Aether-Alkohol löslicher Farbstoff, dessen salzs. Salz aus Aether in cantharidenglänzenden Blättchen krystallisirt und aus dem durch Alkalien ein intensiv gelber flockiger Körper (Anilingelb) abgeschieden wird, der Seide und Wolle haltbar gelb färbt.

Mauveïn  
(Anilin-  
purpur).

Vermischt man nach W. H. Perkin (1) eine siedende Lösung des im Handel als „Mauve“ oder „Anilinpurpur“ bezeichneten krystallisirten Farbstoffs mit Aetzkali, so verändert sich die Purpurfarbe sogleich in Blauviolett und beim Stehen setzt sich ein glänzend schwarzes krystallinisches Pulver ab. Dasselbe ist eine Base, das *Mauveïn*, dessen Zusammensetzung der Formel  $C_{54}H_{24}N_4$  entspricht. Es löst sich in Alkohol mit violetter, durch Säuren purpurroth werdender Farbe; in Alkohol und Aether ist es fast unlöslich. Es zersetzt Ammoniaksalze und liefert bei der Destillation einen ölartigen Körper von basischen Eigenschaften. Das salzs. Salz,  $C_{54}H_{24}N_4, HCl$ , scheidet sich aus der heißen alkoholischen Lösung in kleinen metallgrün glänzenden Prismen ab. Das in Alkohol ebenfalls schwer lösliche Platinsalz,  $C_{54}H_{24}N_4, HCl, PtCl_2$ , schießt in grossen, nach dem Trocknen goldfarbigen Krystallen an; das etwas löslichere Goldsalz,  $C_{54}H_{24}N_4, HCl, AuCl_3$ , bildet ein krystallinisches Pulver. Das bromwasserstoffs. Salz,  $C_{54}H_{24}N_4, HBr$ , gleicht dem salzs. Salz, nur ist es schwerer löslich; das jodwasserstoffs. Salz,  $C_{54}H_{24}N_4, HJ$ , ist noch weniger löslich und krystallisirt in grünglänzenden Prismen, wie auch das durch Auflösen der Base in heissem Alkohol und in Essigsäure zu erhaltende essigs. Salz,  $C_{54}H_{24}N_4, C_4H_4O_4$ . Kohlens. Mauveïn,  $C_{54}H_{24}N_4, H_2O_2, C_2O_4$ , setzt sich aus einer Lösung der Base in

(1) Lond. R. Soc. Proc. XII, 718; Chem. News VIII, 244; Sill. Am. J. [2] XXXVII, 418.

heißem Alkohol, durch welche bis zum Erkalten Kohlensäure geleitet wird, in metallgrün glänzenden Prismen ab, welche beim Trocknen Kohlensäure verlieren. — Beim Erhitzen eines Mauveinsalzes für sich oder der Base mit Anilin entstehen blaue oder violette Farbstoffe.

A. Scheurer-Kestner (1) hat das von Ihm schon Anilinviolett. früher (2) analysirte *Anilinviolett* (das durch Fällen mit kohlen. Natron und Umkrystallisiren gereinigte Product der Einwirkung von zweifach-chroms. Kali oder Chlorkalk auf Anilinsalze) nochmals untersucht. Er berechnet jetzt aus den, zum Theil von Willm ausgeführten Analysen für die wasserfreie Verbindung die Formel  $C_{40}H_{14}N_8$ , wonach dieselbe von dem Chrysanilin und Rosanilin sich nur durch einen geringeren Wasserstoffgehalt unterscheidet. Das Anilinviolett hat nur schwach basische Eigenschaften; es löst sich in Säuren, wird daraus durch Alkalien, selbst durch Wasser wieder gefällt und durch Jodäthyl nicht angegriffen. Durch Einwirkung von Reductionsmitteln (Zinn oder Schwefelwasserstoff) lassen sich aus dem Anilinviolett zwei Körper (ein gelber und ein farbloser) erzeugen, welche beide beim Kochen mit Anilin wieder in Anilinviolett, durch Oxydationsmittel aber in eine rothe Substanz übergeführt werden, welche letztere durch Anilin keine Veränderung mehr erleidet.

A. W. Hofmann (3) hat gezeigt, daß durch Reduc- Phenylendiamine. tion des  $\beta$  Nitranilins (4) (welches aus Phenylacetamid und Phenylsuccinamid durch Behandlung mit rauchender Salpetersäure und dann mit Kali leichter als aus Phenylpyro-

(1) Rép. chim. appliquée V, 419. — (2) Jahresber. f. 1860, 727. — (3) Compt. rend. LVI, 992; Instit. 1863, 220; Lond. R. Soc. Proc. XII, 689 (Hofmann berichtigt hier die frühere Angabe [Jahresber. f. 1849, 400], wonach Nitranilin durch Jodäthyl [oder Bromäthyl] unter Bildung von Aethylnitranilin angegriffen würde. Auf beide Nitraniline wirkt weder Jodmethyl noch Jodäthyl ein); Zeitschr. Chem. Pharm. 1863, 861; Bull. soc. chim. V, 571. — (4) Jahresber. f. 1854, 401; f. 1855, 542 u. f. 1860, 349.

Phenylendiamine.

tartramid zu erhalten ist) mittelst Essigsäure und Eisen, eine mit dem (aus Dinitribenzol oder aus  $\alpha$ -Nitranilin erhaltenen)  $\alpha$ -Phenylendiamin isomere aber nicht identische Base, das  $\beta$ -Phenylendiamin,  $C_{12}H_{10}N_2$ , entsteht. Das erst nach Tagen oder Wochen krystallinisch erstarrende  $\alpha$ -Phenylendiamin schmilzt bei  $63^\circ$  und siedet bei  $287^\circ$ ; das  $\beta$ -Phenylendiamin krystallisirt, wie auch seine Salze, mit grosser Leichtigkeit, schmilzt bei  $140^\circ$ , siedet bei  $267^\circ$  und sublimirt, namentlich im Wasserstoffstrom, schon unter dem Schmelzpunkt in der Pyrogallussäure ähnlichen Blättchen. Das chlor- und bromwasserstoffs.  $\beta$ -Phenylendiamin,  $C_{12}H_{10}N_2$ ,  $2HCl$  und  $C_{12}H_{10}N_2$ ,  $2HBr$ , bilden in Wasser leicht, in Alkohol weniger lösliche, in Salzsäure fast unlösliche, an der Luft sich röthende Prismen. Das in Wasser leicht lösliche und leicht zersetzbare Platinsalz,  $C_{12}H_{10}N_2$ ,  $2HCl$ ,  $2PtCl_2$ , krystallisirt in hellgelben Blättern. Durch Chlor, Brom, Chromsäure, Eisen- und Platinchlorid werden die Salze violett oder blau gefärbt. Beide Basen gehen durch abwechselnde Behandlung mit Jodmethyl und Silberoxyd schliesslich in eine in leicht löslichen Blättchen krystallisirende Jodverbindung,  $C_{24}H_{22}N_2J_2 = \frac{C_{12}H_4''}{(C_2H_3)_6} N_2'', J_2$ , über. Als Zwischenproduct wurde die Base  $C_{20}H_{16}N_2 = \frac{C_{12}H_4''}{(C_2H_3)_4} N_2$  erhalten, welche mit Jodmethyl zuerst das einatomige, schwerlösliche Jodür  $C_{22}H_{19}N_2J = \frac{C_{12}H_4''}{(C_2H_3)_4} N_2$ ,  $C_2H_5J$  bildet. Aus letzterem erhält man durch Einwirkung von Jodwasserstoffsäure das zweiatomige Jodür,  $C_{22}H_{19}N_2J_2 = \frac{(C_{12}H_4)''H}{(C_2H_3)_5H} N_2, J_2$ . Beide Phenylendiamine verhalten sich demnach unter substituierenden Einwirkungen ganz ähnlich; sie unterscheiden sich aber leicht durch folgende Reaction. Vermischt man eine Auflösung von  $\beta$ -Phenylendiamin in Schwefelsäure mit Mangansuperoxyd, so tritt sogleich ein starker Chinongeruch auf; erhitzt man das Gemenge, so destillirt Chinon über, während der Rück-

stand Ammoniak und Manganoxydulsalz enthält:  $C_{12}H_8N_2 + 2H_2S_2O_8 + Mn_2O_4 = C_{12}H_4O_4 + Mn_2S_2O_8 + (NH_4)_2S_2O_8$ . Schon bei Anwendung einiger Milligr. der Base läßt sich das Sublimat des Chinons erkennen.  $\alpha$  Phenylendiamin entwickelt bei gleicher Behandlung nur einen schwachen Chinongeruch, ohne Bildung eines Sublimats. Dinitranilin,  $[C_{12}H_3(NO_2)_2]H_2, N'$ , verwandelt sich bei der Einwirkung von Reductionsmitteln nicht in das Triamin  $(C_{12}H_3)'''H_6N_3$ , sondern in  $\beta$  Phenylendiamin und in Ammoniak; ebenso ist das  $\beta$  Phenylendiamin das Endproduct der Reduction des Dinitrobenzols. Das in diesem Fall vorher auftretende Diphenin steht, mit der wahrscheinlicheren Formel  $C_{12}H_6N_2$ , zu dem  $\beta$  Phenylendiamin,  $C_{12}H_8N_2$ , in derselben Beziehung wie das Chinon,  $C_{12}H_4O_4$ , zum Hydrochinon,  $C_{12}H_6O_4$ . Das Chinon läßt sich indessen nicht in Diphenin oder  $\beta$  Phenylendiamin umwandeln. Das Chinonamid W o s k r e s e n s k y's,  $C_{12}H_5NO_2$ , steht zwischen Chinon und Diphenin in der Mitte (vgl. auch S. 415).

Phenylendiamine.

Nach einer vorläufigen Mittheilung von P. Griess (1) spaltet sich das Bromplatinsalz von  $\alpha$  Diazonitrobenzol (2) beim Erwärmen mit kohlens. Natron nach der Gleichung:  $C_{12}H_3(NO_2)N_2, HBr, PtBr_2 = C_{12}H_4(NO_2)Br + N_2 + Pt + Br_2$ . Das so entstehende  $\alpha$  Bromnitrobenzol,  $C_{12}H_4(NO_2)Br$ , ist identisch mit dem von Couper (3) durch Einwirkung von Salpetersäure auf Brombenzol gewonnenen. Es schmilzt bei  $126^\circ$  und krystallisirt in langen weißen Nadeln. Das in gleicher Weise aus dem Platinsalz des  $\beta$  Diazonitrobenzols gewonnene  $\beta$  Bromnitrobenzol krystallisirt dagegen in bei  $56^\circ$  schmelzenden rhombischen Prismen. Auch die anderen isomeren Derivate beider Verbindungen zeigen das charac-

(1) Zeitschr. Chem. Pharm. 1868, 481; Chem. Centr. 1864, 868. —

(2) Als  $\alpha$  Diazonitrobenzol bezeichnet Griess die aus  $\alpha$  Nitranilin, als  $\beta$  Diazonitrobenzol die aus  $\beta$  Nitranilin gewonnene Diazoverbindung. Die salpeters. Salze beider haben die Formel  $C_{12}H_3(NO_2)N_2, NHO_2$  (vgl. auch Jahresber. f. 1862, 840). — (3) Jahresber. f. 1857, 450.

teristische Merkmal, daß die Schmelzpunkte der  $\alpha$  Reihe stets höher als die der  $\beta$  Reihe liegen :

	Bromnitro- benzol	Chlornitro- benzol	Nitr- anilin	Brom- anilin	Chlor- anilin	Diazoamido- nitrobenzol
$\alpha$ Reihe :	126°	83°	141°	57°	65°	245°
$\beta$ Reihe :	56°	46°	108°	flüssig	flüssig	195°

Griess deutet noch an, daß auch Hyperbromide der Diazonitrobenzole von der Formel  $C_{12}H_2(NO_4)N_2$ ,  $HBr$ ,  $Br_2$  existiren. — E. J. Mills (1) sucht die Isomerieen der Phenylreihe, wie sie z. B. in den verschiedenen Nitranilinen sich zeigen, durch Annahme zweier verschiedener Formen der Atomgruppe  $NO_4$  zu erklären, deren Sauerstoff gegen Reductionsmittel ein verschiedenes Verhalten zeige.

Hydrazo-  
benzol.

A. W. Hofmann (2) hat gezeigt, daß bei der Darstellung des Benzidins (Xenylendiamin) durch Einwirkung reduzierender Agentien auf Azobenzol zuerst ein mit dem Benzidin isomerer, aber neutraler oder nur schwach basischer Körper, das *Hydrazobenzol*, gebildet wird. Beim Einleiten von Schwefelwasserstoff in die Lösung des Azobenzols in alkoholischem Ammoniak wird die gelblichrothe Flüssigkeit rasch entfärbt und giebt dann auf Zusatz von Wasser einen krystallinischen, nach Campher riechenden Niederschlag von Hydrazobenzol, welches durch Umkrystallisiren aus verdünntem Weingeist rein erhalten wird. Dasselbe hat wie das Benzidin die Formel  $C_{12}H_{12}N_2$ ; es krystallisirt aber aus Alkohol oder Benzol nicht in Nadeln, sondern in wohl ausgebildeten Tafeln und ist so schwer löslich in Wasser, daß es nicht daraus krystallisirt erhalten werden kann. Es schmilzt bei 131° (das Benzidin bei 118°), löst sich kaum in Essigsäure, wohl aber unter Umwandlung in Benzidin in stärkeren Säuren. Während das Benzidin bei der Destillation nur theilweise zersetzt wird, tritt beim

(1) Chem. News VII, 267. — (2) Lond. R. Soc. Proc. XII, 576; Chem. News VIII, 29; Compt. rend. LVI, 1110; Bull. soc. chim. V, 521; Chem. Centr. 1868, 961.

Erhitzen des Hydrazobenzols weit über den Schmelzpunkt eine heftige Reaction ein, bei welcher fast die ganze Menge in ein überdestillirendes rothes Oel verwandelt wird, das aus krystallisirendem Azobenzol und aus Anilin besteht. Die Zersetzung (bei welcher kein Paranilin auftritt) entspricht der Gleichung:  $2\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{N}_2 = \text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{N}_2 + 2\text{C}_{12}\text{H}_7\text{N}$ . Auch auf anderem Wege läßt sich das ursprüngliche Azobenzol aus dem Hydrazobenzol wieder darstellen. Salpetrige Säure, Chlor, Brom, Jod, chroms. und übermangans. Kali bewirken dies sehr leicht, ohne daß gleichzeitig Anilin erzeugt wird. Selbst in Berührung mit Alkohol und Luft erfolgt die Wasserstoffentziehung. Benzidin erleidet diese Umwandlung nicht. Bei der Bildung dieses letzteren aus Azobenzol nach der Gleichung  $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{N}_2 + \text{H}_2 = \text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{N}_2$  wird demnach der Wasserstoff zuerst nur äußerst schwach gebunden und erst bei der Einwirkung von Säuren wird derselbe ein innigerer Bestandtheil des damit entstehenden Benzidins.

E. Sell (1) hat eine Anzahl aus dem Tolylamin (Toluidin) sich ableitender Verbindungen untersucht. Er erhielt das Tolylamin in grösserer Menge aus dem unter  $270^\circ$  siedenden Antheil der Anilinrückstände (*queues d'aniline*), in deren höher siedenden Fractionen das Paranilin u. s. w. enthalten ist (2). Von dem unter Anwendung einer grossen kupfernen Retorte mit langer nicht abgekühlter Glasröhre gewonnenen Destillat wird der zwischen  $180$  und  $230^\circ$  siedende Theil der fractionirten Destillation unterworfen, die einzelnen Destillate mit einer heissen Lösung von Oxalsäure behandelt und das schwer lösliche oxals. Toluidin mit Kalilauge zersetzt, sowie eine Probe der durch Ammoniak abgeschiedenen Base sogleich erstarrt. Das nach dem Erkalten krystallinische, braune Toluidin

(1) Ann. Ch. Pharm. CXXVI, 153; Chem. Soc. J. [2] I, 186; im Auss. Zeitschr. Chem. Pharm. 1863, 866; J. pr. Chem. XC, 373; Chem. Centr. 1863, 625; Bull. soc. chim. V, 416. — (2) Jahresber. f. 1862, 348.



**Toluidin.** wird mit Wasser gewaschen, zwischen Papier gepresst und der Destillation unterworfen. Es geht zwischen 198 und 200° über und erstarrt in der Vorlage zu schneeweissen, an der Luft nach und nach braun werdenden Krystallen. — *Sulfotolylaminsäure*,  $\text{C}_{14}\text{H}_7\text{N}\text{S}_2\text{O}_6$ , bildet sich beim vorsichtigen Vermischen von 9 Th. rauchender Schwefelsäure mit 5 Th. fein zertheiltem Toluidin und mässiges Erwärmen der syrupartigen Masse bis zur stärkeren Entwicklung von schwefliger Säure. Man vermischt die Lösung mit kaltem Wasser, entfärbt sie durch Kochen mit Thierkohle und verdampft bis zum Eintreten einer röthlichgelben Farbe, wo die Säure in hellgelben Nadeln anschiefst, die durch Umkrystallisiren aus Wasser zu reinigen sind. (Die erste Mutterlauge liefert noch rhomboëdrische Krystalle, möglicherweise Disulfotolylaminsäure). Die Salze der Sulfotolylaminsäure sind in Wasser meist leicht löslich; das Barytsalz krystallisirt in gruppenweise vereinigten Blättchen, das Silbersalz,  $\text{C}_{14}\text{H}_7\text{AgN}\text{S}_2\text{O}_6$ , in weissen, am Licht grau werdenden Blättchen. — *Mono-tolylharnstoff*,  $\text{C}_{16}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_2 = \text{C}_{14}\text{H}_7\text{N}_2\text{O}_2$ , scheidet sich beim Vermischen einer heissen wässrigen Lösung von schwefels. Tolylamin mit einer frisch bereiteten Lösung von cyans. Kali in weissen Nadeln ab, welche süßlich schmecken, sich schwer in kaltem, leicht in heissem Wasser sowie in Alkohol und Aether lösen und bei 158° in Ammoniak und in Ditolylharnstoff zerfallen. Der Mono-tolylharnstoff steht zu der von Noad (1) aus Nitrotolylamid erhaltenen isomeren Verbindung in derselben Beziehung, wie der eigentliche Phenylharnstoff zu dem von Chancel aus Nitrobenzamid dargestellten Körper (2).

(1) Jahresber. f. 1854, 418. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1860, 353.

Toluidin.

*Ditolsulfharnstoff*,  $C_{30}H_{16}N_2S_2$   $\left( \begin{smallmatrix} C_7S_2'' \\ C_{14}H_7 \\ H_2 \end{smallmatrix} \right)_2 N_2$ , erhält man

leicht durch Erwärmen einer concentrirten alkoholischen Lösung von Tolyamin mit dem gleichen Vol. Schwefelkohlenstoff nicht über  $80^\circ$ , bis die Schwefelwasserstoffentwicklung nachläßt, und Umkrystallisiren der nach dem Abdestilliren des Schwefelkohlenstoffs bleibenden Krystallmasse aus Alkohol. Die Verbindung ist unlöslich in Wasser und in kaltem Alkohol, schmeckt bitter und bildet grofse zugespitzte Säulen, welche bei  $164^\circ$  schmelzen und unzersetzt sublimiren. Kocht man die alkoholische Lösung mit Quecksilberoxyd, so lange sich noch Schwefelquecksilber bildet, so liefert die abfiltrirte Lösung weifse Krystall-

büschel von *Ditolylharnstoff*,  $C_{30}H_{16}N_2O_2 = \left( \begin{smallmatrix} C_7O_2'' \\ C_{14}H_7 \\ H_2 \end{smallmatrix} \right)_2 N_2$ ,

welcher sich nicht in Wasser aber leicht in heifsem Alkohol löst und durch concentrirte Schwefelsäure entsprechend der Gleichung:  $C_{30}H_{16}N_2O_2 + 2 S_2H_2O_8 = 2 (C_{14}H_9N, S_2O_6) + C_2O_4 + H_2O_2$  in Sulfotolylaminsäure verwandelt wird. Wie schon oben erwähnt, entsteht der Ditolylharnstoff neben den Zersetzungsproducten des gewöhnlichen Harnstoffs auch durch trockene Destillation des Monotolylharnstoffs. Bringt man fein zertheiltes Toluidin nach und nach mit cyans. Aethyl zusammen, so verbinden sich beide unter heftiger Einwirkung zu Toly-

äthylharnstoff,  $C_{20}H_{14}N_2O_2 = \left( \begin{smallmatrix} C_2O_2 \\ C_4H_6 \\ C_{14}H_7 \\ H_2 \end{smallmatrix} \right) N_2$ , welcher aus einer

kochenden Mischung von Alkohol und Wasser in weifsen Krystallen anschiefst. Er löst sich nicht in Wasser aber sehr leicht in Alkohol. Erhitzt man gleiche Theile Bernsteinsäure und Toluidin auf dem Sandbad zum Schmelzen, so giebt die erkaltete Masse an siedendes Wasser *Tolyl-*

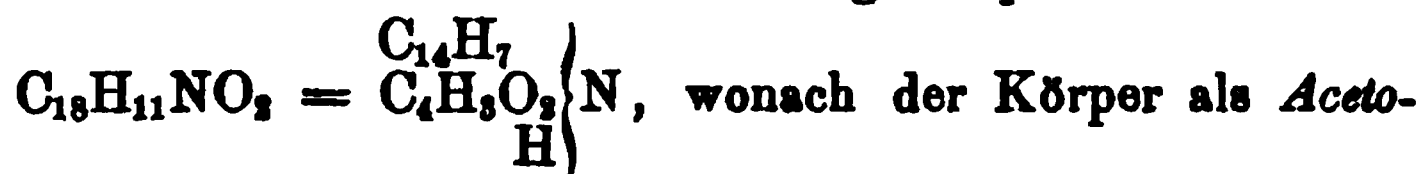
*succinamid*,  $C_{22}H_{11}NO_4 = \left( \begin{smallmatrix} C_{14}H_7' \\ C_8H_4O_4'' \end{smallmatrix} \right) N$ , ab, welches unzer-

setzt flüchtig ist, sich leicht in heissem Wasser, Alkohol und Aether löst und in farblosen Krystallen anschießt. Der in heissem Wasser unlösliche Theil krystallisirt aus heissem Alkohol und ist *Ditolylsuccinamid*,  $C_{26}H_{20}N_2O_4 = \left( \begin{smallmatrix} (C_{14}H_7)_2 \\ C_8H_4O_4 \\ H_2 \end{smallmatrix} \right) N_2$ . — Das schon von A. W. Hofmann darge-

stellte *Cyantoluidin*,  $C_{16}H_9N_2 = (C_2N)(C_{14}H_7) \left( \begin{smallmatrix} H_2 \\ H_2 \end{smallmatrix} \right) N$ , verwandelt sich, analog wie das Cyananilin, beim Verdampfen seiner Lösung in Salzsäure, in Salmiak, salzs. Toluidin, normales Oxamid, Monotolyloxamid und Ditolyloxamid (1).

Acetotoluid.

Bei der Rectification des rohen, aus Nitrobenzol mittelst Eisen und Essigsäure gewonnenen Anilins gehen gegen Ende der Operation dickflüssige Oele über, welche einen festen Körper enthalten. Dieser letztere ist von A. Riche und P. Bérard (2) näher untersucht worden. Man erhält ihn rein durch Abpressen und wiederholtes Umkrystallisiren aus Wasser, zuletzt aus Alkohol. Er krystallisirt in langen weissen Nadeln, welche sich nur wenig in kaltem, leichter in siedendem Wasser und in Aether, sehr leicht in Alkohol lösen, bei  $145^\circ$  unter Entwicklung scharfer Dämpfe schmelzen und bei 310 bis  $350^\circ$  sieden. Die Zusammensetzung entspricht der Formel



*toluid* zu betrachten ist. Beim Kochen mit Kalilauge wird dasselbe nur langsam zersetzt, bei der Destillation über geschmolzenes Kalihydrat bildet sich aber Toluidin und Essigsäure. Durch Destillation gleicher Aeq. Toluidin und Essigsäure läßt sich das Acetotoluid ebenfalls erhalten; der zuletzt übergehende, fest werdende Antheil hinterläßt

(1) Vgl. Jahresber. f. 1849, 860. — (2) Compt. rend. LVII, 54; Bull. soc. chim. V, 520; Zeitschr. Chem. Pharm. 1868, 446; Ann. Ch. Pharm. CXXIX, 77; Chem. Centr. 1864, 168.

dasselbe nach der Behandlung mit angesäuertem Wasser als weissen, bei 145° schmelzbaren Rückstand.

Das Chinolin bildet nach H. Schiff (1), wie das Anilin (vgl. S. 411) mit Metallsalzen Verbindungen von der allgemeinen Formel  $C_{10}H_7N, MX$ . Dieselben sind meistens krystallisirbar, wenig löslich in kaltem, zersetzbar bei längerer Einwirkung von siedendem Wasser und im Sonnenlicht sich schwach gelb färbend. Die durch directe Vereinigung entstehende *Zinkverbindung*,  $C_{10}H_7N, ZnCl$ , krystallisirt aus der heissen Lösung in kleinen, wie es scheint monoklinometrischen Prismen. Das *Quecksilbersalz*,  $C_{10}H_7N, HgNO_3$ , ist ein weisser, kaum in reinem Wasser löslicher Niederschlag, der sich aus sehr verdünnter Salpetersäure krystallinisch absetzt. Durch Zersetzung des entsprechenden essigs. Salzes mit Alkalisalzen lassen sich die leichter zersetzbaren Verbindungen des Chinolins mit anderen Quecksilbersalzen darstellen. *Chinolincyanquecksilber*,  $C_{10}H_7N, HgCy$ , krystallisirt aus Wasser in langen glänzenden Prismen. Mit Zinnchlorid, Wismuth-, Antimon- und Arsenchlorür geht das Chinolin ebenfalls Verbindungen ein, die indessen zersetzbarer sind als die entsprechenden Anilinsalze. Durch Säuren werden die Chinolinmetallsalze (mit Ausnahme der Quecksilberverbindung) zersetzt, indem krystallisirbare Doppelsalze entstehen, beispielsweise mit folgenden Formeln :

Zinksalz	Antimonsalz	Zinnsalz	Wismuthsalz
$ZnCl, C_{10}H_7NCl$	$SbCl_3, C_{10}H_7NCl$	$Sn_2Cl_4, 2C_{10}H_7NCl$	$BiCl_3, 3C_{10}H_7NCl$

C. Gr. Williams (2) bestätigt in einer vorläufigen Mittheilung die von A. W. Hofmann (3) für den durch Einwirkung von Jodamyl auf Lepidin entstehenden blauen Farbstoff (welcher im Handel *Cyanin* oder *Chinolinblau*, von Williams *Pelaminjodür* genannt wird) aufgestellte For-

Chinolin.

Mit Chinolin  
und Leucolin  
verwandte  
Basen.

(1) Compt. rend. LVII, 837; Bull. soc. chim. VI, 467; Chem. News IX, 37; Ann. Ch. Pharm. CXXXI, 112; Chem. Centr. 1864, 284. —

(2) Chem. Soc. J. [2] I, 375; Chem. Centr. 1864, 251. — (3) Jahresber. f. 1862, 351.

Mit Chinolin  
und Leucollin  
verwandte  
Basen.

mel  $C_{60}H_{39}N_2J$ . Bezüglich der Einwirkung des Jodamyls auf Lepidin theilt Er mit, dass dabei ein brauner, beim Erkalten krystallinisch erstarrender Syrup entstehe, welcher durch wiederholtes Auskochen mit Wasser in einen löslichen und in einen unlöslichen Theil zerfalle. Die Lösung enthält die Jodüre von Ammoniumbasen und liefert durch Kochen mit Alkalien Pelaminjodür. Der unlösliche Theil zersetzt sich beim längeren Kochen mit Alkalien, indem neben Wasser ein öartiger Körper übergeht, dessen (unter Abscheidung von etwas Jodamyl erfolgende) Lösung in Salzsäure beim Verdampfen zwei Schichten bildet, von welchen die obere beim Erkalten zu einer paraffinähnlichen Masse erstarrt, die untere ist eine wässrige Lösung derselben Substanz. Das paraffinähnliche salzs. Salz liefert durch Alkalien zersetzt und dann destillirt eine fast farblose, flüchtige Base von dem Geruch der höheren Monamine des Amyls. Sie siedet, nach dem Trocknen mittelst Kalihydrat, bei etwa  $275^\circ$  und ist von etwas beigemengtem Triamylamin durch fractionirte Destillation zu befreien. Williams bezeichnet diese Base als *Lepamin*; ihre Zusammensetzung entspricht der Formel  $C_{40}H_{32}N_2 = \left. \begin{matrix} C_{20}H_{23}N \\ C_{20}H_9N \end{matrix} \right\}$ , also einer (dem Paranilin analogen) Verbindung von Diamylamin mit Lepidin. Dieser Formel entspricht die Dampfdichte 10,38 (gef. 10,40). Das salzs. Salz,  $C_{40}H_{32}N_2, 2HCl$ , schmilzt unter  $100^\circ$ , löst sich nur wenig in Wasser und muß anfangs im leeren Raum getrocknet werden. Das Platinsalz,  $C_{40}H_{32}N_2, 2HCl, PtCl_2$ , ist ein leicht zersetzbarer, klebriger, in Alkohol löslicher Niederschlag. Goldchlorid erzeugt eine chocoladbraune, bald hellgrün werdende, in Alkohol lösliche Fällung. Mit starker Salpetersäure bildet die Base eine rothe Lösung, aus der durch Wasser ein öartiger Körper abgeschieden wird. Durch Einwirkung von Jodäthyl entsteht eine syrupartige Flüssigkeit und aus dieser durch Destillation mit Kali eine öartige Base, deren salzs. Salz schwieriger krystallisirt

als das der ursprünglichen Base. Von der Thatsache ausgehend, daß die aus Steinkohlentheeröl einerseits, aus Cinchonin anderseits entstehenden homologen Basen in ihren Eigenschaften wesentlich verschieden sind, schlägt Williams die folgenden Namen vor :

Basen aus Steinkohlentheeröl	Basen aus Cinchonin
Leucolin $C_{18}H_{17}'''N$	Chinolin $C_{18}H_{17}'''N$
Iridolin $C_{20}H_{19}'''N$	Lepidin $C_{20}H_{19}'''N$
Cryptidin $C_{22}H_{21}'''N$	Dispolin $C_{22}H_{21}'''N$

Er erwähnt weiter, daß er auch die der Chinolinreihe angehörenden Basen  $C_{16}H_{15}N$  und  $C_{18}H_{17}N$  aufgefunden habe.

W. H. Perkin und A. H. Church (1) haben den *Naphtylamin* im Jahresbericht f. 1856, 609 schon erwähnten, durch Einwirkung von salpetrigs. Kali auf ein Naphtylaminsalz entstehenden Körper (das Nitrosophenylin), einer näheren Untersuchung unterworfen und dabei gefunden, daß derselbe, als ein gemengtes Product nicht die früher angegebene Zusammensetzung besitzt. Vermischt man die Lösung eines Naphtylaminsalzes mit salpetrigs. Kali, so bildet sich bald ein braunrother, bald ein dunkelbrauner Niederschlag, aus dessen Lösung in Alkohol sich nur dann orangerothe Nadeln mit metallisch-grünem Reflex absetzen, wenn der Niederschlag eine hell braunrothe Farbe hatte; andernfalls erhält man nur wenige dunkelgefärbte Krystalle, welche erst nach oft wiederholtem Umkrystallisiren obige Beschaffenheit annehmen. Am leichtesten erhält man diese von Perkin und Church mit dem Namen *Azodinaphtyldiamin* bezeichnete Verbindung, deren Zusammensetzung der Formel  $C_{40}H_{15}N_8 = \left( \begin{smallmatrix} C_{20}H_7 \\ N''', H \end{smallmatrix} \right)_2 N_2$  entspricht, durch Vermischen von 2 Aeq. salzs. Naphtylamin mit 1 Aeq. salpetrigs. Kali und 1 Aeq. Kalihydrat nach

(1) Chem. Soc. J. [2] I, 207; Chem. News VII, 210; Ann. Ch. Pharm. OXXIX, 104; Chem. Centr. 1868, 913.

**Naphtylamin.** der Gleichung :  $2(C_{10}H_9N, HCl) + KHO_2 + KNO_3 = C_{40}H_{15}N_3 + 2KCl + 6HO$ . — Das Azodinaphtyldiamin ist unlöslich in kaltem Wasser, aber leicht löslich in heißem Alkohol, Aether und Benzol. Mit den meisten Säuren färben sich die Lösungen tief violett, durch Alkalien und selbst durch Wasser kommt die ursprüngliche orangeroth Farbe wieder zum Vorschein. Mit concentrirter Schwefelsäure werden die trockenen Krystalle grün, auf Zusatz von wenig Wasser intensiv blau und mit mehr Wasser violett. Concentrirte Salpetersäure löst dieselben ohne Gasentwicklung mit brauner oder rothbrauner Farbe, und Wasser erzeugt dann einen braunen Niederschlag. Das Azodinaphtyldiamin schmilzt bei  $135^\circ$  zu einer blutrothen, metallgrün glänzenden Flüssigkeit. Beim Vermischen einer kalt gesättigten Lösung der Base mit wenig wässriger Salzsäure bilden sich nach und nach flache, goldbraune Prismen von der Formel  $4C_{40}H_{15}N_3, HCl$ ; aus einer mit  $\frac{1}{10}$  Vol. starker Salzsäure versetzten heißen alkoholischen Lösung scheiden sich purpurrothe Krystalle des Salzes  $C_{40}H_{15}N_3, HCl$  ab, und bei einem sehr großen Ueberschuß an concentrirter Säure erstarrt die Flüssigkeit zu einem hellbraunen, grünglänzenden Krystallbrei des Salzes  $C_{40}H_{15}N_3, 2HCl$ . Die alkoholische Lösung des ersten Salzes ist wie die der Base orangeroth, die des zweiten Salzes ist carmoisinroth und die des dritten violett. Ein schwefels. Salz von der Formel  $2C_{40}H_{15}N_3, S_2H_2O_8$ , entsteht auf Zusatz von Schwefelsäure zu einer kalt oder heiß gesättigten alkoholischen Lösung der Base als grünbraune goldglänzende Krystalle oder als krystallinischer Niederschlag. Bei längerem Kochen des Azodinaphtyldiamins mit Kalilauge oder Salzsäure wird es unter Bildung von Naphtylamin und anderen Producten zersetzt. Erhitzt man es bis zur vollkommenen Lösung mit überschüssigem Chlorbenzoyl, so bilden sich beim Erkalten glänzende dunkelrothe Krystalle, welche nach der Behandlung mit Kali und heißem absolutem Alkohol *Benzoylazo-*

*dinaphtyldiamin*,  $C_{64}H_{19}N_3O_2 = N'''^{(C_{20}H_7)_2}, C_{14}H_5O_2 \{ N_2$ , darstel-<sup>Naphtylamin.</sup>  
 len. Dasselbe ist sehr beständig, schmilzt ohne Zersetzung, löst sich nicht in Wasser und (mit gelber Farbe) nur äußerst wenig in heißem Alkohol oder Aether; aus Benzol oder Chlorbenzoyl läßt es sich umkrystallisiren. In Schwefelsäure löst es sich mit blauer, in alkoholischer Kalilauge mit orangegelber Farbe und erst bei sehr langem Kochen mit Alkalien und Säuren tritt theilweise Zersetzung ein. Mit Zink und Salzsäure in Berührung verliert die alkoholische Lösung des Azodinaphtyldiamins nach und nach die Farbe unter Bildung von einer oder mehreren neuen, noch nicht näher untersuchten Basen. In Citraconsäureanhydrid löst es sich zu einer purpurrothen, rasch gelbbraun werdenden Flüssigkeit, welche nach der Behandlung mit Wasser einen festen Körper zurückläßt, der mit alkoholischer Salzsäure digerirt wieder Azodinaphtyldiamin liefert und aus seiner Lösung in Kali durch Säuren unverändert abgeschieden wird. — Das Naphtylamin geht, nach H. Schiff (1), wie das Anilin durch Oxydationsmittel in eine färbende Substanz, das *Oxynaphtylamin*,  $C_{20}H_9NO_2$ , über, welches Er für identisch hält mit dem schon früher von Piria (2) dargestellten Oxydationsproduct. Löst man salzs. Naphtylamin in concentrirter Schwefelsäure unter Zusatz von wenig Salpetersäure (oder bei Anwendung des schwefels. Salzes unter Zusatz von etwas Königswasser), so scheidet sich beim vorsichtigen Verdünnen mit Wasser ein scharlachrother Farbstoff ab (3). Aus Disulfonaphtylcarbamid,  $(C_{20}H_7)_2, C_2S_2, H_2N_2$ , läßt sich in ähnlicher Weise ein gelber Farbstoff erhalten.

R. Palm (4) hat über das Verhalten einer größeren

Pflanzen-  
basen.  
Sulfurete der  
Pflanzen-  
basen.

(1) Compt. rend. LVII, 981; Ann. Ch. Pharm. CXXIX, 255; Chem. Centr. 1864, 280; Bull. soc. chim. VI, 889. — (2) Jahresber. f. 1850, 507. — (3) Wohl identisch mit Church u. Perkin's Nitrosonaphtylin (Jahresber. f. 1856, 606). — (4) Russ. Zeitschr. Pharm. II, 337, 361, 385.



Sulfurete der  
Pflanzen-  
basen.

Anzahl natürlicher Pflanzenbasen zu löslichen Einfach- und Mehrfach-Schwefelmetallen Mittheilungen gemacht, über deren Zuverlässigkeit eine genauere analytische Untersuchung zu entscheiden hat. Er findet, daß einige schwächere organische Basen (Cinchonin, Brucin, Narcotin, Emetin) sich nicht mit Schwefelwasserstoff verbinden, andere (Morphin, Atropin, Papaverin) erzeugen nur Hypersulfurete, wieder andere (Chinin, Strychnin, Codein, Thebain, Berberin, Veratrin, Delphinin, Aconitin) bilden Sulfurete und Hypersulfurete und einige wenige (Trimethylamin und Coniin) bilden Sulfurete, Sulfhydrate und Hypersulfurete. Die den Einfach-Schwefelmetallen entsprechenden Sulfurete werden durch Vermischen eines Salzes der Base mit einem löslichen Einfach-Schwefelmetall, oder auch durch Behandlung der in Weingeist gelösten Base mit Schwefelwasserstoff erhalten; die Hypersulfurete entstehen durch Fällung mittelst eines Mehrfach-Schwefelmetalls (Fünffach-Schwefelkalium); die Sulfhydrate des Trimethylamins und Coniins durch Sättigen der Base mit Schwefelwasserstoff. Die Schwefelverbindungen der sauerstoffhaltigen Basen sind theils amorphe, theils krystallinische, farblose, gelbe oder rothbraune Niederschläge, die mit Ausnahme weniger sich schon beim Trocknen oder Aufbewahren zersetzen.

Coniin.

O. Barth (1) erhielt durch Destillation von 5 Pfund Schierlingsamen mit Wasser, kohlen. Kali und Kalk, Behandeln des mit Schwefelsäure gesättigten und verdampften Destillats mit einer Mischung von 1 Th. Aether und 3 Th. Alkohol (wo viel schwefels. Ammoniak ungelöst blieb) und Destillation des verdampften Auszugs mit wässerigem Kali 5 1/2 Drachmen reines Coniin.

V. v. Zepharovich (2) hat die schon früher von K. Peters (3) annäherungsweise bestimmten Krystalle

(1) Arch. Pharm. [2] CXIII, 15. — (2) Wien. Acad. Ber. XLVII (1. Abth.), 278. — (3) Vgl. Jahresber. f. 1856, 548.

des chlorwasserstoffsäuren Coniins,  $C_{16}H_{15}N, HCl$ , genauer gemessen und gefunden, daß sie, wie auch Peters angab, dem rhombischen System angehören. Die Combinationen giebt Zepharovich als solche von:  $\bar{P}\infty$ ,  $\bar{P}\infty$ ,  $2\bar{P}2$ ,  $\infty\bar{P}\infty$ ,  $\infty P$ ,  $\infty\bar{P}\infty$  an mit dem Bemerken, daß  $\infty\bar{P}\infty$  vorzuwalten und den Krystallen einen tafelförmigen Habitus zu verleihen pflegt. Die Spaltbarkeit der Individuen ist ziemlich vollkommen nach  $\infty\bar{P}\infty$ ,  $\infty P$  und  $\infty\bar{P}\infty$ . Das Verhältniß der Nebenaxen zur Hauptaxe c wurde gefunden:  $a : b : c = 1,1542 : 1 : 0,4742$ ; die Neigungen von  $\infty P : \infty P = 98^\circ 16'$ ;  $\bar{P}\infty : \bar{P}\infty = 129^\circ 17'$ ;  $2\bar{P}2 : \infty P = 133^\circ 16'$ .

Th. Wertheim (1) hat weitere Mittheilungen über Conydrin. Darstellung und Eigenschaften des von Ihm im Schierling entdeckten Conydrins (2) gemacht. Bei der Verarbeitung von 336 Kilogr. frischer Samen von *Conium maculatum* wurden neben 700 Grm. reinem Coniin etwas mehr als 40 Grm. reines Conydrin, der größere Theil des letzteren durch fractionirte Destillation des rohen Coniins, ein kleinerer aus den Blasenrückständen erhalten. Dieselben wurden (nach dem Neutralisiren mit Schwefelsäure und Abfiltriren vom Gyps) eingetrocknet, mit starkem Weingeist ausgezogen und der nochmals verdampfte Auszug mit concentrirter Kalilauge und Aether geschüttelt. Das beim freiwilligen Verdunsten des Aethers bleibende Conydrin war nach einmaligem Umkrystallisiren aus Aether rein. Der Schmelzpunkt desselben liegt bei  $120^\circ,6$ ; der Siedepunkt bei  $224^\circ,45$  (unter dem Druck von 719,8 MM.). Das in Wasser und Weingeist leicht lösliche schwefels. Salz krystallisirt in flachen, ziemlich harten Prismen; das salpeters. Salz ist etwas schwerer löslich und erstarrt all-

(1) Wien. Acad. Ber. XLVII (2. Abth.), 299; Zeitschr. Chem. Pharm. 1863, 385; J. pr. Chem. XCI, 257; Chem. Centr. 1863, 641. —

(2) Vgl. Jahresber. f. 1856, 541.

**Conydrin.** mäßig zu einer krystallinischen Masse. Das salzs. und essigs. Salz sind unkrystallisirbar. Mit Jodäthyl erwärmt bildet das Conydrin unter lebhafter Reaction eine gelbe, in Wasser, Weingeist und Aether leicht lösliche Krystallmasse von jodwasserstoffs. *Aethylconydrin*,  $C_{16}H_{16}(C_4H_5)O_2N$ , HJ. Das aus diesem durch Kalilauge abgeschiedene Aethylconydrin ist ein nach und nach krystallinisch erstarrendes Oel, welches unzersetzt destillirt und sich in Aether weit leichter als Conydrin löst. Es erstarrt mit Jodäthyl erhitzt von Neuem zu jodwasserstoffs. *Diäthylconydrin*,  $C_{16}H_{15}(C_4H_5)_2O_2N$ , HJ, aus dessen wässriger syrupartiger Lösung allmählig kleine, harte, fast diamantglänzende Krystalle anschieszen. Durch Kalihydrat wird das Salz körnig krystallinisch gefällt; mit Jodsilber bildet es einen ätzend und bitter schmeckenden, begierig Kohlensäure anziehenden Syrup. Das salzs. Salz dieser Ammoniumbase ist sehr leicht in Wasser löslich und krystallisirt langsam in dünnen Nadeln; das Platindoppelsalz ist ein licht weingelber Niederschlag, der aus heißem Wasser leicht in schönen orangerothern Krystallen anschieszt. Die hiernach von Wertheim für Coniin und Conydrin angenommenen Formeln sind folgende:



Gegen salpetrige Säure verhält sich das Conydrin indifferent. Dagegen verwandelt es sich durch Einwirkung von wasserfreier Phosphorsäure oder von Natrium in Coniin. Mit Quecksilberoxyd verharzt es ohne Gasentwicklung.

V. v. Zepharovich (1) erkannte von Th. Wertheim dargestellte Krystalle des oben erwähnten chlorwasserstoffs. Diäthyl-Conydrin-Platinchlorids als quadratische Combinationen von  $P \cdot 2P \cdot 9P \cdot \infty P$ . Für  $P$  fand Er das Verhältniß der Nebenaxen zur Haupt-

(1) Wien. Acad. Ber. XLVII (1. Abth.), 275.

axe  $a : c = 1 : 0,8679$ , und die Neigungen von  $P : P$ , Polkante  $X = 113^{\circ}31'$ , Basiskante  $Z = 78^{\circ}21'$ , für  $2P : 2P$ ,  $X = 98^{\circ}11'$ ,  $Z = 135^{\circ}40'$ , für  $9P : 9P$ ,  $X = 90^{\circ}28'$ ,  $Z = 169^{\circ}39'$ . — Zepharovich (1) hat ferner von Wertheim dargestellte Krystalle des jodwasserstoffsäuren Diäthyl-Conydrins (S. 436) gemessen und solche als rhombische, sphenoidisch-hemiëdrische Combinationen von  $+\frac{P}{2}$ ,  $-\frac{P}{2}$ ,  $0P$ ,  $P_{\infty}$  bestimmt. Am häufigsten tritt  $+\frac{P}{2}$  allein auf. Das Verhältniß der Makrodiagonale zur Brachydiagonale zur Hauptaxe  $a : b : c$  wurde  $= 1 : 0,8823 : 1,1095$  gefunden und die Neigungen der Flächen in der vollständigen Pyramide: für die Polkanten  $= 99^{\circ}48'41''$  und  $110^{\circ}44'48''$ ; für die Mittelkanten  $= 118^{\circ}22'58''$ .

Th. Wertheim (2) hat sich durch eine wiederholte Azoconydrin. genauere Bestimmung der Dampfdichte des Azoconydrins überzeugt, daß diesem Körper die Formel  $C_{16}H_{16}N_2O_2$  (und nicht die früher (3) angenommene  $C_{64}H_{64}N_8O_8$ ) zukommt. Drei Versuche gaben die Zahlen 5,437, 5,691 und 5,410 (ber. 5,39). Durch Wasserstoff im Entstehungszustand wird das Azoconydrin nach der Gleichung  $C_{16}H_{16}N_2O_2 + 4H = C_{16}H_{16}N + H_2O_2 + NH_3$  in Coniin übergeführt. Eine Mischung von verdünnter Salzsäure und einer alkoholischen Lösung von Azoconydrin entwickelt mit granulirtem Zink anfangs nur sehr wenig Wasserstoff und aus der nach beendigter Einwirkung eingetrockneten Salzmasse nimmt Weingeist eine reichliche Menge von salzs. Coniin auf, während Salmiak ungelöst bleibt. Das Azoconydrin verhält sich demnach analog wie das Stickoxydpiperidin (vergl. S. 440). Erwärmt man Azoconydrin mit metallischem, durch Schütteln in kleine Tropfen zer-

(1) Wien. Acad. Ber. XLVII (1. Abth.), 277. — (2) Wien. Acad. Ber. XLVIII (2. Abth.), 491; Ann. Ch. Pharm. CXXX, 269; Zeitschr. Chem. Pharm. 1864, 225; im Ausz. J. pr. Chem. XCI, 264; Chem. Centr. 1864, 561; Bull. soc. chim. VI, 386. — (3) Jahresber. f. 1862, 366.

**Azoconydrin.** theiletem Natrium auf  $160^{\circ}$ , so entwickelt sich eine reichliche Menge Gas (auf 88 pC. Stickstoff 11,5 pC. Wasserstoff enthaltend), während in dem braunrothen Rückstand neben unverändertem Azoconydrin sich viel Coniin nachweisen läßt. Wertheim nimmt an, sofern das Gas nur  $\frac{1}{9}$  seines Volums an Wasserstoff enthält und der Rückstand auf Zusatz von Wasser auch Ammoniak entwickelt, daß aus einem Theil Azoconydrin bei der Einwirkung des Natriums auch Natriumamid entstehe:  $4 \text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_2 + 10 \text{Na} = 4 \text{C}_{16}\text{H}_{15}\text{N} + 2 \text{NH}_2\text{Na} + 4 \text{Na}_2\text{O}_2 + 2 \text{N}$ , während ein anderer geringerer Theil nach der Gleichung  $2 \text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_2 + 4 \text{Na} = 2 \text{C}_{16}\text{H}_{15}\text{N} + 2 \text{Na}_2\text{O}_2 + 2 \text{N} + 2 \text{H}$  zerfalle. In concentrirter Essigsäure oder Ameisensäure löst sich das Azoconydrin reichlich auf und wird durch Wasser unverändert wieder gefällt; auch beim Verdampfen erfolgt die Trennung unter Rücklassung des Azoconydrins. Wasserfreie Blausäure wird davon in großer Menge absorbirt, die Verbindung wird aber ebensowohl durch Wasser wie durch Erhitzen auf  $100^{\circ}$  wieder zersetzt. Noch leichter wird das absorbirte schweflgs. Gas beim Erwärmen wieder ausgetrieben. — Das durch Einwirkung von wasserfreier Phosphorsäure auf Azoconydrin entstehende *Conylen*,  $\text{C}_{16}\text{H}_{14}$ , enthält einen noch nicht näher untersuchten schwerer flüchtigen Körper. Es scheint nicht giftig zu sein, sofern eine Gabe von 0,54 Grm. bei einem Kaninchen nur vorübergehende Betäubung und keine Krämpfe oder Lähmung verursachte. Erhitzt man 9 Th. (1 Aeq.) Conylenbromid,  $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{Br}_2$ , mit 11 Th. (2 Aeq.) essigs. Silber und etwas Eisessig auf 120 bis  $140^{\circ}$ , so bildet sich *Diacetylconylen*,  $\frac{\text{C}_{16}\text{H}_{14}}{(\text{C}_4\text{H}_3\text{O}_2)_2} \left\{ \text{O}_4 \right.$ , welches bei  $225^{\circ}$  siedet, deutlich sauer reagirt und pfeffermünzartig riecht. Das spec. Gew. ist  $= 0,988$  bei  $18^{\circ},2$ . Durch Destillation des Diacetylconylens mit gepulvertem Kalihydrat erhält man oberhalb  $230^{\circ}$  zuerst ein blaßgelbes, öartiges und dann in geringerer Menge ein sehr dickflüssiges Destillat.

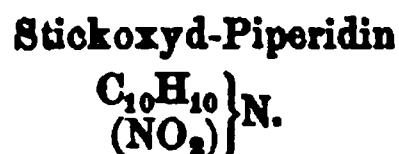
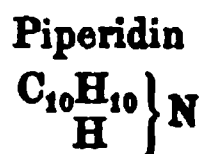
Letzteres ist leichter als Wasser, darin unlöslich, aber löslich in Alkohol und Aether und hat die Zusammensetzung des Conylenalkohols,  $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\left\{\begin{smallmatrix} \text{O}_4 \\ \text{H}_2 \end{smallmatrix}\right.$ . Das flüchtigere Destillat ergab bei der Analyse Zahlen, welche der Formel des Diconylenalkohols,  $\text{C}_{32}\text{H}_{30}\text{O}_6$ , entsprechen; der niedrigere Siedepunkt macht es indessen nicht wahrscheinlich, daß der untersuchte Körper wirklich diese verdichtete Alkoholform war.

Wertheim (1) hat auch das Verhalten des Piperidins Piperidin. zu salpetriger Säure untersucht. Man erhält diese Base leicht, mit Umgehung der Darstellung des Piperins, wenn man den alkoholischen Auszug des Pfeffers mit einem Ueberschuß von Aetzkali unmittelbar, zuletzt unter Zusatz von Wasser, der Destillation unterwirft. Das fast farblose, alkalische, neben dem Piperidin und viel Ammoniak etwas ätherisches Oel enthaltende Destillat wird nach dem Sättigen mit Schwefelsäure oder Salzsäure zur Trockne verdampft, der Rückstand mit absolutem Alkohol ausgezogen, der Auszug nochmals verdampft und das noch beigemengte Pfefferöl durch Lösen in wenig Wasser, Filtriren durch ein genäßtes Filtrum und wiederholtes Verdampfen im Wasserbad entfernt. Man zersetzt dann die concentrirte wässrige Lösung mit Aetzkali und rectificirt die abgeschiedene Oelschicht. 28 Kilogr. Pfeffer (weißer und schwarzer zu gleichen Theilen gemischt) geben so 350 Grm. reines Piperidin. Sättigt man abgekühltes Piperidin langsam und vorsichtig mit salpetriger Säure, so treten ähnliche Farbenänderungen wie beim Coniin (2) ein und es bildet sich schließlich eine dunkel smaragdgrüne Flüssigkeit, welche nach der Entfernung des Ueberschusses der salpetrigen Säure durch längeres Einleiten von trockener Kohlensäure bei 30 bis 40° sich in ein hell-

(1) Ann. Ch. Pharm. CXXVII, 75; J. pr. Chem. XCI, 146; im Ausz. Zeitschr. Chem. Pharm. 1863, 321; Chem. Centr. 1863, 561; Bull. soc. chim. VI, 151; Phil. Mag. [4] XXVII, 113. — (2) Jahresber. f. 1862, 364.

Piperidin.

weingelbes, stechend sauer aber aromatisch riechendes Oel verwandelt. Vermischt man dieses letztere zuerst mit dem gleichen Volum Wasser und dann tropfenweise unter guter Abkühlung mit starker Kalilauge, so scheidet sich ein gelbrothes Oel ab, welches durch Schütteln mit verdünnter Salzsäure oder glasiger Phosphorsäure, Trocknen über Chlorcalcium und Rectification bei 160° gereinigt wird. Das so gewonnene Product ist blafsweingelb gefärbt, von unangenehm aromatischem Geruch und brennend gewürzhaftem Geschmack; es ist neutral, ziemlich löslich in Wasser, weit leichter löslich in Säuren, namentlich in concentrirten, aus deren Lösung es durch Wasser größtentheils wieder abgeschieden wird, wie auch aus der wässerigen Lösung durch Kochsalz. Das spec. Gew. ist = 1,0659 bei 15°,5. Es verflüchtigt sich ohne Veränderung bei 160 bis 180°; bei 240° tritt Sieden ein, unter theilweiser Zersetzung. Die Analyse wie die Dampfdichte (gef. 4,04, berechn. 3,94) entsprechen der Formel  $C_{10}H_{10}N_2O_2$ , wonach der Körper, dessen Bildung der Gleichung:  $2C_{10}H_{11}N + N_2O_6 = 2C_{10}H_{10}N_2O_2 + H_2O_2$  entspricht, als Piperidin betrachtet werden kann, in welchem 1 At. Wasserstoff durch Stickoxyd erfolgt ist. Wertheim bezeichnet ihn deshalb als *Stickoxyd-* oder *Nitroxyl-Piperidin*:



Durch Einwirkung von Zink und Salzsäure entsteht aus dem Stickoxydpiperidin neben Ammoniak wieder Piperidin, entsprechend der Gleichung:  $C_{10}H_{10} \left. \vphantom{\begin{array}{c} C_{10}H_{10} \\ NO_2 \end{array}} \right\} N + H_2 =$

$C_{10}H_{10} \left. \vphantom{\begin{array}{c} C_{10}H_{10} \\ H \end{array}} \right\} N + NH_3 + H_2O_2$ . In analoger Weise zerfällt dasselbe

beim Erwärmen mit salzs. Gas auf 100° in salzs. Piperidin und in einen citrongelben Dampf von den Eigenschaften und der Zusammensetzung der chloresalpetrigen Säure:  $C_{10}H_{10}N_2O_2 + 2HCl = C_{10}H_{11}N, HCl + NO_2Cl$ . Bei gewöhnlicher

Temperatur wird das salzs. Gas von dem Stickoxydpiperidin unter Bildung einer farblosen Krystallmasse absorbiert, von welcher Wertheim vermuthet, dass sie das Salz  $C_{10}H_{10}N_2O_2, HCl$  sei. Bei weiterem Einleiten des salzs. Gases schmilzt die krystallinische Verbindung zu einem syrupdicken Liquidum, dessen Gewichtszunahme für die Bildung des Salzes  $C_{10}H_{10}N_2O_2, 2HCl$  spricht. Beide Salze werden durch Wasser unter Abscheidung von ölarartigem Stickoxydpiperidin vollständig zersetzt; ein Platindoppelsalz lässt sich damit nicht darstellen.

Wertheim (1) hat ferner einige Verbindungen des Nicotins beschrieben. *Salzs. Nicotin-Quecksilberchlorid*,  $C_{20}H_{14}N_2, HCl + 8HgCl$ , erhält man durch Fällen einer kalten Lösung von neutralem salzs. Nicotin mit einem grossen Ueberschuss von Quecksilberchlorid. Es krystallisirt aus heissem Wasser in strahlig gruppirten Nadeln. *Nicotin-Quecksilberjodid*,  $C_{20}H_{14}N_2 + 2HgJ$ , erhält man in farblosen Blättchen beim Behandeln einer Mischung der Base mit Quecksilberjodid mit siedendem Wasser. *Salpeters. Silber-Nicotin*  $C_{20}H_{14}N_2 + NAgO_6$ , krystallisirt aus den gemischten alkoholischen Lösungen von Nicotin und (etwas mehr als 1 Aeq.) salpeters. Silber in glasglänzenden salpeterähnlichen Prismen. Bei überschüssigem Nicotin entsteht (ebenfalls neben reducirtem Metall) anfangs die vorstehende Verbindung; das Filtrat setzt dann monoklinometrische sechseckige Tafeln der Verbindung  $2(C_{20}H_{14}N_2) + NAgO_6$  ab. *Jodnicotin*,  $C_{20}H_{14}N_2J_3$ : Aus den gemischten Lösungen von 20 Grm. Nicotin in 60 Grm. Aether und von 7,5 Grm. Jod in 80 Grm. Aether scheidet sich zuerst ein braunrother Syrup und dann 1 bis 2 Zoll lange Nadeln ab, welche im durchfallenden Lichte rubinroth erscheinen

Nicotin.

(1) Wien. Acad. Ber. XLVII (2. Abth.), 307; Chem. Centr. 1863, 593; Zeitschr. Chem. Pharm. 1863, 397; J. pr. Chem. XCI, 481; auch theilweise schon im *Traité de chimie organ. par Ch. Gerhardt* IV, 191 u. 198.



Nicotin.

und im reflectirten Lichte dunkelblau schillern. Eine Verbindung des Jodnicotins mit Salzsäure,  $C_{10}H_{14}N_2J_2 + HCl$ , setzt sich beim Verdampfen der verdünnten, schwach mit Salzsäure gesättigten alkoholischen Lösung des Jodnicotins im leeren Raum in hellrubinrothen Blättchen ab. Eine Lösung von Phosphor in einer Mischung gleicher Gewichte von Benzol (oder Chloroform) und Weingeist, welche bis zur Entfärbung mit einer alkoholischen Lösung von Jodnicotin versetzt wurde, liefert beim Verdunsten farblose Krystallnadeln des Salzes  $C_{10}H_{14}N_2, 2HJ$ . Kocht man die alkoholische Lösung dieses letzteren Salzes mit überschüssigem Quecksilberoxyd, so setzen sich aus dem Filtrat Krystalle der Verbindung  $C_{10}H_{14}N_2 + 2HgJ$  ab. Bei Behandlung der wässerigen Lösung mit granulirtem Zink entsteht die entsprechende, in harten blafsgelben Krystallen anschliessende Verbindung  $C_{10}H_{14}N_2 + 2ZnJ$ .

Chinin.

A. T. Demeyer (1) schliesst aus einigen von ihm angestellten Versuchen, dass der von Roger (2) beobachtete gallertartige Zustand, welchen das Chinin bisweilen in Berührung mit Ammoniak und Aether annimmt, von der Bildung eines in Aether unlöslichen Chininhydrats abhängig sei. Das ausgewaschene oder getrocknete Chinin löse sich in 10 Th. Aether ohne Gallertbildung auf. Wittstein (3) beobachtete, dass durch Fällung eines Chininsalzes mit Ammoniak ein mehr als 3 Aeq. Wasser enthaltendes Chininhydrat erhalten wird, welches schon in gelinder Wärme zu einer ölartigen Flüssigkeit schmilzt, und J. Hanemann (4) fand, dass dieses schmelzbare Hydrat des Chinins der Formel  $C_{20}H_{19}NO_2, 3HO + 5HO$  entspricht. Es verliert bei  $120^\circ$  5 Aeq. (20 pC.) Wasser. Fällt man das Chininsalz heiss mit Ammoniak, so entsteht ein sich zusammenballendes, beim Trocknen hornartig wer-

(1) Aus dem Journ. chim. méd. 1862, 460 in Vierteljahrsschr. pr. Pharm. XII, 256. — (2) Jahresber. f. 1862, 618. — (3) Vierteljahrsschr. pr. Pharm. XII, 258. — (4) Vierteljahrsschr. pr. Pharm. XII, 526.

des Hydrat, welches bei  $120^{\circ}$  nur 2 Aeq. Wasser (8,75 pC.) verliert und demnach  $= C_{20}H_{12}NO_2, 3HO + 2HO$  wäre.

J. Stenhouse (1) hat einige Salze des Chinidins Chinidin. (Heijningens  $\beta$  Chinin) näher untersucht. Die große Krystalle bildende Base,  $C_{40}H_{24}N_2O_4$ , färbte sich mit Chlorwasser und Ammoniak grün, fluorescirte fast wie Chinin und bildete Herapath's schwefels. Jodchinidin mit allen seinen Eigenschaften. Das in Wasser fast unlösliche *Platinsalz*,  $C_{40}H_{24}N_2O_4, 2HCl, 2PtCl_2$ , krystallisirt aus heißer verdünnter Salzsäure und zersetzt sich bei etwa  $200^{\circ}$ . Das *Goldsalz*,  $C_{40}H_{24}N_2O_4, 2HCl, 2AuCl_3$ , ist ein hellgelbes Pulver, welches durch heißes Wasser zersetzt wird. *Salpeters. Silber-Chinidin*,  $C_{40}H_{24}N_2O_4, NaAgO_6$ , fällt beim Vermischen einer alkoholischen Lösung der Base mit salpeters. Silber in feinen, in kaltem Wasser kaum löslichen Nadeln nieder, welche beim Umkrystallisiren theilweise Zersetzung erleiden. *Salzs. Chinidin-Quecksilber*,  $C_{40}H_{24}N_2O_4, 2HCl, HgCl$ , ist ein weißer, in kaltem Wasser nur wenig löslicher Niederschlag, der aus heißem Weingeist in perlmutterglänzenden Blättchen anschießt. *Salzs. Chinidin-Zink*,  $C_{40}H_{24}N_2O_4, 2HCl, 2ZnCl$ , fällt beim Vermischen einer alkoholischen Lösung der Base mit angesäuertem Chlorzink als körniges, in Weingeist und verdünnter Salzsäure leicht lösliches Pulver nieder. Bei wiederholtem Umkrystallisiren dieses Salzes bilden sich große sechseckige Blätter und Prismen, deren Gehalt an Zink der Formel  $C_{40}H_{24}N_2O_4, HCl, ZnCl$  entspricht. *Orals. Chinidin*,  $C_{40}H_{24}N_2O_4, C_2HO_4, HO$ , bildet in kaltem Wasser fast unlösliche, spröde Krystalle. Das pikrins. Salz ist harzartig, nicht krystallisirbar. Jodäthyl verbindet sich leicht mit Chinidin unter Bildung von *jodwasserstoffe. Aethylchinidin*,  $C_{40}H_{23}(C_4H_5)N_2O_4, HJ$ , welches aus verdünnter

(1) Lond. R. Soc. Proc. XII, 491; Ann. Ch. Pharm. CXXIX, 15; im Ausz. Bull. soc. chim. VI, 383.

Chinidin.

tem Alkohol in seideglänzenden Nadeln krystallisirt. Das Platinsalz,  $C_{40}H_{33}(C_4H_5)N_2O_4, 2HCl, 2PtCl_2$ , ist ein blafs-gelbes, auch in heißer Salzsäure nur schwer lösliches Pulver. Die mittelst Silberoxyd aus der Jodverbindung abgeschiedene freie Base ist unkrystallisirbar, bitter, stark alkalisch, nimmt leicht Kohlensäure aus der Luft auf und giebt bei weiterer Behandlung mit Jodäthyl wieder die obige Jodverbindung. *Weins. Antimonoxyd-Chinidin*,  $C_{40}H_{34}N_2O_4, HSbO_2, C_8H_4O_{12}$ , entsteht (neben neutralem weins. Kali) beim Erhitzen einer kalt gesättigten Lösung von Brechweinstein mit überschüssigem Chinidin. Die von ausgefälltem Antimonoxyd heiß abfiltrirte Lösung setzt das Doppelsalz in langen, seideglänzenden Nadeln ab, welche sich nur wenig in kaltem, leicht in heißem Wasser und in Weingeist lösen. Man erhält dasselbe Salz durch Kochen von zweifach-weins. Chinidin mit frisch gefälltem Antimonoxyd. Durch Schwefelwasserstoff wird aus der Lösung des Salzes blafs orangegelbes, auch nach der Behandlung mit heißem Wasser noch Chinidin enthaltendes Schwefelantimon gefällt. — Mit Chinin, Cinchonin, Cinchonidin, Furfurin, Anilin, Caffeïn und Piperin konnte Stenhouse keine dem Brechweinstein entsprechende Salze erhalten, wohl aber mit Strychnin, Brucin und Berberin (vgl. S. 447 und 452).

Morphin.

C. Decharme (1) hat die Formen, in welchen das Morphin aus reinen und nicht reinen Lösungen krystallisirt, so wie einige Salze dieser Base näher beschrieben. Er fand, daß das reine Morphin in den bekannten rhombisch-prismatischen Formen krystallisirt, daß jedoch die Pyramide daran stets sphenoïdisch-hemiëdrisch ausgebildet ist. Sphenoïdische Formen allein wurden erhalten, wenn ein concentrirtes alkoholisches Opiumextract mit einem Ueberschuß von Ammoniak versetzt und der erzeugte

(1) Ann. ch. phys. [3] LXVIII, 160; Russ. Zeitschr. Pharm. II, 303, 325.

schmutzige Niederschlag mehrere Tage sich selbst überlassen wurde. *Oxals. Morphin*,  $C_{34}H_{19}NO_6, C_2O_3, 2HO$ , wie es durch langsame Verdunstung erhalten wird, bildet rhombische, nicht meßbare Prismen, an deren Endflächen keine Hemiëdrie wahrnehmbar war. Es hat das spec. Gew. 1,286 bei  $15^\circ$ , löst sich kaum in Alkohol aber in etwas mehr als 21 Th. Wasser bei  $12^\circ$ . *Milchs. Morphin*,  $C_{34}H_{19}NO_6, C_6H_8O_6$ , durch heißes Sättigen der wässerigen Säure mit der nach und nach zugefügten Base erhalten, krystallisirt in der Regel in dünnen Tafeln, bisweilen auch in dünnen Prismen oder verlängerten Nadeln, welche dem monoklinometrischen System angehören und bezüglich deren Winkelverhältnisse auf die Abhandlung verwiesen werden muß. Es hat das spec. Gew. 1,3574, löst sich bei  $13^\circ$  in etwa 10 Th.; viel leichter in heißem Wasser, weniger in Alkohol, kaum in Aether. *Butters. Morphin*,  $C_{34}H_{19}NO_6, C_8H_8O_4$ , bildet in demselben Sinne rhombische Sphenöide wie das Morphin, mit Kanten von  $96^\circ 50'$ ,  $64^\circ 20'$  und  $48^\circ 12'$ , jedoch noch mit untergeordneten, an den Ecken des Sphenoids auftretenden Flächen. Es hat das spec. Gew. 1,215 bei  $13^\circ$ , löst sich in Alkohol und bei  $12^\circ,5$  in etwa 7 Th. Wasser. *Weins. Antimonoxyd-Morphin* erhält man durch Kochen von saurem weins. Morphin mit Antimonoxyd in warzigen Krystallen, welche sich schwer in kaltem Wasser lösen und durch längeres Kochen mit Wasser zersetzt werden.

A. Matthiessen und G. C. Foster (1) bestätigen durch weitere Analysen die von Ihnen (2) für das Narcotin aufgestellte Formel  $C_{44}H_{23}NO_{14}$ . Sie fanden, daß Chlorwasserstoffsäure sich analog wie Jodwasserstoff gegen Meconin, Opiansäure und Hemipinsäure verhält, sofern dieselben damit Chlormethyl entwickeln. Für die durch

(1) Ausführl. Chem. Soc. J. [2] I, 342; im Ausz. Lond. R. Soc. Proc. XII, 501; Ann. Ch. Pharm., Suppl. II, 377; Chem. Centr. 1864, 186. — (2) Jahresber. f. 1861, 539.

Narcotin.

Einwirkung von Jodwasserstoff auf Hemipinsäure entstehende (von der Gallussäure  $C_{14}H_6O_{10}$  um  $O_2$  differirende) Säure schlagen Sie den Namen *Hypogallussäure* vor. Diese Säure bildet sich auch bei längerer Behandlung von Hemipinsäure mit Salzsäure; bei kürzerer Einwirkung tritt eine intermediäre Säure  $C_{16}H_8O_8$  auf, welche weit beständiger ist als die Hypogallussäure, in langen durchsichtigen Prismen krystallisirt und sich kaum in kaltem Wasser, leichter in Alkohol und Aether löst. Sie sublimirt bei etwa  $200^\circ$  ohne Veränderung, schmilzt noch nicht bei  $245^\circ$ , wird aus der Lösung in concentrirter Schwefelsäure ohne Veränderung gefällt, färbt sich nicht mit Eisenchlorid und giebt mit salpeters. Silber einen weissen, in der Siedehitze allmähig schwarz werdenden Niederschlag. Ihre Bildung aus Hemipinsäure erklärt sich aus der Gleichung:  $C_{20}H_{10}O_{12} + HCl = C_{16}H_8O_8 + C_2O_4 + C_2H_5Cl$ . Die Beständigkeit dieser Säure spricht nicht dafür, daß sie als Methylhypogallussäure zu betrachten wäre. — *Opiansäure* wird durch Natriumamalgam und Wasser oder durch Zink und verdünnte Schwefelsäure, nach der Gleichung:  $C_{20}H_{10}O_{10} + H_2 = C_{20}H_{10}O_8 + 2HO$  in Meconin verwandelt; Hemipinsäure bleibt unter diesen Umständen unverändert. — *Cotarnin* zersetzt sich mit wässriger Salzsäure bei  $140^\circ$  in Chlormethyl und in *salz. Cotarnaminsäure*,  $C_{22}H_{13}NO_8, HCl$ , nach der Gleichung  $C_{24}H_{13}NO_6 + 2HO + 2HCl = C_{22}H_{13}NO_8, HCl + C_2H_5Cl$ . Diese letztere krystallisirt in blasgelben seidenglänzenden Nadeln, welche durch Wasser (aber nicht durch sehr verdünnte Salzsäure) unter theilweisem Säureverlust zersetzt werden; Alkalien geben mit der Lösung einen orangefarbenen gelben Niederschlag, dessen Lösung in überschüssigem Alkali an der Luft dunkelbraun wird. Mit Salzsäure bildet sich wieder die ursprüngliche krystallinische Verbindung, die sich in Wasser mit orangegelber, in verdünnter Säure mit blasgelber, an der Luft in Grün übergehender Farbe löst, salpeters. Silber leicht reducirt

und mit etwas verdünnter Schwefelsäure verdampft sich carmoisinroth färbt. Durch Jodwasserstoff und verdünnte Schwefelsäure wird das Cotarnin in ähnlicher Weise wie durch Salzsäure zersetzt.— Matthiessen und Foster vermuthen, daß bei der Umwandlung von Opiansäure in Meconin durch Wasserstoff, oder in Meconin und Hemipinsäure durch Kali ein noch hypothetisches Meconinhydrat,  $C_{20}H_{12}O_{10}$ , entstehe, welches dann durch Abgabe von Wasser in Meconin übergehe. Die Hemipinsäure betrachten Sie als ein dimethylirtes Derivat einer zweibasischen aber vieratomigen Säure  $C_{16}H_6O_{12}$ , vergleichbar mit der Aethylmilchsäure.

*Weins. Antimonoxyd-Strychnin*,  $C_{42}H_{32}N_2O_4, HSbO_3, C_8H_4O_{12}$ , erhält man, nach Stenhouse (1), wie das entsprechende Chimidinsalz, durch Kochen einer Brechweinsteinlösung mit Strychnin, in zerbrechlichen, in Wasser sehr schwer löslichen Nadeln oder auch Blättchen. *Weins. Antimonoxyd-Brucin*,  $C_{46}H_{26}N_2O_8, HSbO_3, C_8H_4O_{12}$ , bildet, in derselben Weise dargestellt, kurze sehr spröde Krystalle.

Strychnin.  
Brucin.

G. Tschermak (2) erkannte die monoklinometrischen Krystalle des Cocains als Combinationen von  $OP \cdot \infty P \cdot \infty P \cdot \infty P \cdot \infty P$ , mit einem schiefen Axenwinkel von  $73^\circ 50'$  und dem Verhältniß der Klinodiagonale zur Orthodiagonale zur Hauptaxe =  $1 : 1,186 : 1,223$ ;  $OP : \infty P = 119^\circ 20'$ ,  $OP : (P \cdot \infty) = 135^\circ 16'$ ;  $\infty P : OP = 113^\circ 14'$ . Die Krystalle sind in der Richtung der Orthodiagonale prismatisch entwickelt, meist an dieser hemimorph ausgebildet und unvollkommen nach  $OP$  spaltbar.

Cocain.

Nach Laneau (3) läßt sich schwefels. Atropin krystallisirt erhalten, wenn man eine Lösung von 2,89 Grm. der Base in 8 Grm. absolutem Alkohol mit einer Mischung von Schwefelsäure (0,5 Grm.) und absolutem Alkohol vor-

Atropin.

(1) In der S. 448 angef. Abhandl. — (2) Wien. Acad. Ber. XLVIII (1. Abth.), 34. — (3) J. pharm. [3] XLIV, 132; Zeitschr. Chem. Pharm. 1868, 595; Vierteljahrsschr. pr. Pharm. XIII, 280.

**Atropin.** sichtig neutralisirt und die Lösung der freiwilligen Verdunstung überläßt. Das in perlmutterglänzenden, sternförmig gruppirten Nadeln anschliessende Salz ist in Wasser und in Alkohol, aber nicht in Aether oder Chloroform löslich.

Nach einer vorläufigen Angabe von C. Kraut (1) zerfällt das Atropin bei der Einwirkung von Barytwasser nach der Gleichung:  $C_{34}H_{23}NO_6 + 2HO = C_{18}H_8O_4 + C_{16}H_{17}NO_4$  in eine mit der Zimmtsäure isomere, *Atropasäure* genannte Säure und in eine neue Base, das *Tropin*, welche beide mit einander verbunden bleiben. Bei zwei bis dreistündigem Erhitzen des Atropins mit heiss gesättigtem Barytwasser verschwindet ersteres vollständig, indem nur Spuren einer flüchtigen Base entstehen. Durch Kohlensäure wird aus der gebildeten Lösung der Baryt bis auf geringe Spuren gefällt und das Filtrat liefert beim Verdampfen als Hauptproduct unkrystallisirbares atropas. Tropin, aus dessen concentrirter wässeriger Lösung die Atropasäure durch Salzsäure als milchichte, bald krystallinisch werdende Trübung abgeschieden wird. Sie krystallisirt aus Weingeist in luftbeständigen monoklinometrischen Tafeln, an denen sich das Prisma  $\infty P$ , das Klinopinakoïd ( $\infty P \infty$ ), das Orthopinakoïd  $\infty P \infty$ , sowie Spuren eines Klinodomas finden, welches in oscillirender Combination mit dem Klinopinakoïd und dem Prisma eine sternförmige Zeichnung der Tafeln bildet. Aus Wasser krystallisirt sie in Nadeln von dem Geruch der Benzoësäure, die bei  $105^{\circ},5$  schmelzen. Das Kalksalz,  $C_{18}H_7CaO_4 + 3HO$ , krystallisirt sehr schön und verliert bei  $115^{\circ}$  den Wassergehalt. Das wie oben angegeben erhaltene salzs. Tropin krystallisirt beim langsamen Verdunsten in leicht in Wasser löslichen Nadeln; die durch Silberoxyd daraus abge-

(1) Ann. Ch. Pharm. CXXVIII, 280; Arch. Pharm. [2] CXVIII, 241; Vierteljahrsschr. pr. Pharm. XIII, 398; im Ausz. J. pharm. [8] XLV, 282; Bull. soc. chim. VI, 199; Chem. News IX, 230.

schiedene Base reagirt alkalisch, zieht Kohlensäure an und scheint beim Verdunsten eine Zersetzung zu erleiden. Das Platinsalz,  $C_{16}H_{17}NO_4 \cdot HCl \cdot PtCl_2$ , ist orangeroth und krystallisirbar. Das *atropas. Tropin*,  $C_{16}H_{17}NO_4 \cdot C_{18}H_9O_4 + 3HO$ , ist unkrystallisirbar, bei gewöhnlicher Temperatur kaum flüssig, fadenziehend und in der Wärme zerfließlich. Es bewirkt in wässriger etwa 2 procentiger Lösung keine Pupillenerweiterung. Bei 17 stündigem Erhitzen des (mit Wasser etwas flüchtigen) Tropins mit Barytwasser wird es (jedoch nur theilweise) in nicht flüchtige Producte zersetzt. Das Atropin wird auch durch Erhitzen mit rauchender Salzsäure in eine Säure und eine Base zerlegt, deren Identität mit Atropasäure und Tropin noch festzustellen ist (1). — E. Pfeiffer (2) fand, daß das Atropin bei einstündigem Sieden mit 6 Th. Natronhydrat und 15 Th. Wasser in eine flüchtige sauerstofffreie Base und in eine Säure gespalten wird, welche wie die Benzoësäure in rhombischen Tafeln krystallisirt, bei  $98^\circ$  schmilzt, bei etwa  $95^\circ$  erstarrt und bei  $105^\circ$  in weissen Nadeln sublimirt. Aus den angestellten Analysen gehen weder für die Base noch für die Säure bestimmte Formeln hervor. Die Säure entwickelt mit zweifach-chroms. Kali und Schwefelsäure den stechenden Geruch der Benzoësäure (3).

(1) Kraut theilt im Anschluß an obige Versuche noch mit, daß *Glycocol* bei 22 stündigem Erhitzen mit concentrirtem Barytwasser auf  $155^\circ$  Methylamin entwickele; auch *Nicotin* (bei  $170^\circ$ ), *Morphin* und *Cinchonin* (bei 250 bis  $265^\circ$ ) liefern flüchtige Basen, zum Theil nur in geringer Menge. Das im Jahresber. f. 1862, 853 erwähnte Nebenproduct der Anilindarstellung zerfällt bei  $190^\circ$  in eine flüchtige Base und in eine Säure, deren Barytsalz krystallisirbar ist. — (2) Ann. Ch. Pharm. CXXVIII, 273; Arch. Pharm. [2] CXVIII, 234; im Ausz. J. pharm. [8] XLV, 282; Bull. soc. chim. VI, 198; Chem. News IX, 280. — (3) Bezüglich des schon von Ludwig (Jahresber. f. 1861, 585) erwähnten Verhaltens des Atropins gegen zweifach-chroms. Kali und Schwefelsäure giebt Pfeiffer weiter an, daß sich bei der Destillation von 2 Th. Atropin mit 5 Th. zweifach-chroms. Kali, 15 Th. Schwefelsäure und 45 Th. Wasser zuerst ein nach Bittermandelöl riechendes Oel



## Solanin.

A. Kromayer (1) beobachtete bei der Darstellung von Solanin aus Kartoffelkeimen, daß aus dem abgepressten Saft derselben durch Fällung mit Kalk nur reines, nach wiederholtem Lösen in Alkohol krystallisirendes Solanin erhalten wird, während der Auszug der Kartoffelkeime mit schwefelsäurehaltigem Wasser durch Füllen mit Kalk und Ausziehen des Niederschlags mit heißem Alkohol eine gallertartige Masse lieferte, welche in Benzol gelöst anfangs gallertartiges Solanin, dann in Nadeln krystallisirendes (in Aether, aber nicht in Salzsäure lösliches) Solanidin in reichlicher Menge abschied. In der Mutterlauge blieb amorphes, hornartig eintrocknendes Solanin, aus welchem durch Erhitzen mit verdünnter Salzsäure noch viel Solanidin sich gewinnen liefs. Solanidin und Solanin lassen sich (außer durch die Löslichkeit des ersteren in Aether und die Unlöslichkeit in Salzsäure) auch daran unterscheiden, daß eine weingeistige Solaninlösung mit viel Jodwasser sich rothbraun färbt, aber klar bleibt, während in einer Solanidinlösung ein gelbbrauner Niederschlag entsteht.

## Aconitin.

Liégeois und Hottot (2) geben für die Darstellung des Aconitins folgende Vorschrift. Man digerirt die Wurzel von *Aconitum Napellus* einige Tage mit 85procentigem, etwas Schwefelsäure enthaltendem Alkohol, verdampft nach dem Abdestilliren des Alkohols die von aufschwimmendem grünem Oel getrennte Flüssigkeit zum Syrup, schüttelt diesen zur Entziehung von allem Oel mit etwas Aether, und vermischt dann die wässrige Lösung mit Magnesia. Das abgeschiedene Aconitin wird nun

und dann gewöhnliche, bei 120° schmelzende Benzoesäure ( $\frac{1}{4}$  des Atropins betragend) entwickle. Der Stickstoff des Atropins bleibe als Ammoniak im Rückstand (vgl. auch Niemann im Jahresber. f. 1860, 867). — (1) Arch. Pharm. [2] CXVI, 114; Chem. Centr. 1863, 1054. — (2) J. pharm. [3] XLIV, 180; Chem. News VIII, 200; Zeitschr. Chem. Pharm. 1863, 593; Vierteljahrsschr. pr. Pharm. XIII, 273; Chem. Centr. 1864, 558.

durch wiederholtes Behandeln mit Aether gelöst, letzterer verdampft, die unreine Base in verdünnter Schwefelsäure aufgenommen und nach der Entfärbung mit Thierkohle heiss mit Ammoniak gefällt. Durch nochmaliges Lösen zuerst in Aether, dann in verdünnter Schwefelsäure und vorsichtige Fällung mit Ammoniak (unter Beseitigung des zuerst entstehenden, etwas gefärbten Niederschlags) erhält man das reine, 25 pC. Wasser enthaltende Aconitin. Es schmilzt bei 85° und wird dabei wasserfrei; es löst sich kaum in Wasser, aber sehr leicht in Alkohol, Aether, Benzol und Chloroform. — Nach einem etwas abweichenden, von Hottot (1) später beschriebenen Verfahren sollen 10 Kilögrm. der Wurzel 4 bis 6 Grm. Aconitin liefern. Der vom Weingeist durch Destillation befreite Auszug soll danach mit gelöschtem Kalk (?) geschüttelt und das mit Schwefelsäure gefällte und verdampfte Filtrat (nach der Entfernung des aufschwimmenden Fetts) in der Siedehitze mit Ammoniak behandelt werden, wo die durch Lösen in absolutem Aether und nochmaliges Füllen mit Ammoniak aus dem schwefels. Salz zu reinigende Base niederfalle.

Aconitin.

Ausgehend von der für das Hydroberberin (S. 453) gefundenen, mit den bisherigen Formeln des Berberins nicht in Einklang zu bringenden Zusammensetzung, haben H. Hlasiwetz und H. v. Gilm (2) aus den Analysen Fleitmann's und Henry's für das Berberin dieselbe Formel berechnet, welche schon von Perrins (3) aufgestellt worden ist. Für die bis jetzt analysirten Ver-

Berberin.

(1) J. pharm. [3] XLV, 304; Russ. Zeitschr. Pharm. II, 506. —  
 (2) In der S. 452 angef. Abhandl. G. C. Wittstein (Vierteljahrsschr. pr. Pharm. XIII, 268) bemerkt bezüglich von Buchner jun. (N. Rep. f. Pharm. XII, 557; J. pr. Chem. XCII, 104) erhobener Prioritätsansprüche, daß das Berberin als Xanthopierit von Chevallier und Pelletan entdeckt worden sei, wie auch Perrins angiebt. Buchner sen. habe diesen besser als Xanthopikrin zu bezeichnenden Körper erst 9 Jahre später in der Berberis aufgefunden. — (3) Jahresber. f. 1862, 379.

**Berberin.** bindungen dieser Base ergeben sich danach folgende Formeln :

Berberin . . . . .	$\left\{ \begin{array}{l} C_{40}H_{17}NO_8 + 2 HO (Fl.) \\ C_{40}H_{17}NO_8 + HO (H.) \end{array} \right.$
Salzs. Berberin . . . . .	$C_{40}H_{17}NO_8, HCl + HO (Fl.)$
Berberin-Platinchlorid . . . . .	$C_{40}H_{17}NO_8, HCl, PtCl_2 (Fl., H., P.)$
Berberin-Goldchlorid . . . . .	$C_{40}H_{17}NO_8, HCl, AuCl_3 (P.)$
Bromwasserstoffs. Berberin . . . . .	$C_{40}H_{17}NO_8, HBr (P.)$
Jodwasserstoffs. Berberin . . . . .	$C_{40}H_{17}NO_8, HJ (H., P.)$
Jodwasserstoffs. Bijodberberin . . . . .	$C_{40}H_{17}NO_8J_2, HJ (P.)$
Salpeters. Berberin . . . . .	$C_{40}H_{17}NO_8, NHO_3 (Fl., H., P.)$
Chlors. Berberin . . . . .	$C_{40}H_{17}NO_8, ClHO_3 (Fl.)$
Schwefels. Berberin . . . . .	$C_{40}H_{17}NO_8, S_2H_2O_3 (Fl.)$
Unterschweflgs. Berberin-Silber- oxyd . . . . .	$C_{40}H_{17}NO_8, HO, S_2O_2 + AgO, S_2O_2 (P.)$
Chroms. Berberin . . . . .	$\left\{ \begin{array}{l} C_{40}H_{17}NO_8, Cr_2O_3 (Fl.) \\ C_{40}H_{17}NO_8, Cr_2O_3, HO (P.) \end{array} \right.$
Blaus. Berberin . . . . .	$C_{40}H_{17}NO_8, C_2NH, HO (H.)$
Blaus. Nitroberberin . . . . .	$C_{40}H_{17}(NO_4)NO_3, C_2NH (H.)$
Schwefelblaus. Berberin . . . . .	$2(C_{40}H_{17}NO_8, C_2NHS_2) + 3 HO (H.)$
Oxals. Berberin . . . . .	$C_{40}H_{17}NO_8, C_4H_2O_8 + HO (H.)$
Bernsteins. Berberin . . . . .	$C_{40}H_{17}NO_8, C_8H_6O_8 + HO (H.)$
Weins. Berberin . . . . .	$C_{40}H_{17}NO_8, C_8H_6O_{12} + HO (H.)$
Pikrins. Berberin . . . . .	$C_{40}H_{17}NO_8, C_{12}H_5(NO_4)_3O_2 (H.)$
Jodwasserstoffs. Aethylberberin . . . . .	$C_{40}H_{16}(C_2H_5)NO_8, HJ (H.)$

*Weins. Antimonoxyd-Berberin*,  $C_{40}H_{17}NO_8, HSbO_2, C_8H_4O_{12}$ , krystallisirt nach Stenhouse (1) wawellitähnlich, ist sehr schwer löslich in kaltem Wasser und läßt sich aus Weingeist ohne Zersetzung umkrystallisiren.

**Hydroberberin.**

H. Hlasiwetz und H. v. Gilm (2) haben das Nähere über die schon im Jahresber. f. 1862, 381 erwähnte, aus Berberin entstehende Base mitgetheilt. Zu ihrer Darstellung werden 6 Th. Berberin, 100 Th. Wasser, 10 Th. rectificirte Schwefelsäure und 20 Th. Eisessig mit granulirtem Zink und einigen Stücken Platinblech in einem geräumigen Kolben mit aufrechtstehendem Kühler zum Sieden

(1) In der S. 443 angef. Abhandl. — (2) Ann. Ch. Pharm., Suppl. II, 191; Zeitschr. Chem. Pharm. 1863, 220; Chem. Centr. 1863, 877; Bull. soc. chim. V, 426.

erhitzt, bis nach 1 bis 2 Stunden die anfangs dunkel goldbraune Lösung licht weingelb geworden ist. Das, wenn nöthig, mit einigen Tropfen verdünnter Schwefelsäure versetzte Filtrat wird mit einem Ueberschuss von Ammoniak gefällt und der gut ausgewaschene und getrocknete Niederschlag wiederholt mit Alkohol ausgekocht, wo die Base beim Stehen und Verdunsten auskrystallisirt. Oder man vermischt zweckmäßiger die von der Behandlung mit Zink und Säure erhaltene Flüssigkeit mit einem Ueberschuss gesättigter Kochsalzlösung und zersetzt das niederfallende sehr schwerlösliche salzs. Salz der Base, nach seiner Auflösung in heißem Alkohol, mit alkoholischem Ammoniak. Die ausgeschiedene Base wird durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Alkohol (ohne Zusatz von Kohle) gereinigt. Auch durch Behandlung einer siedenden Berberinlösung mit Natriumamalgam entsteht die neue Base, jedoch neben färbenden, schwer zu entfernenden Substanzen. Ihre durch die Formel  $C_{40}H_{31}NO_8$  ausgedrückte Zusammensetzung differirt von der des Berberins um 4 At. Wasserstoff, weshalb sie *Hydroberberin* genannt wurde. Dasselbe krystallisirt aus Alkohol (weniger leicht aus Schwefelkohlenstoff oder Chloroform) in farblosen oder gelblichen, monoklinometrischen, körnigen oder nadelförmigen Krystallen, welche sich an der Luft dunkler färben. Die hellgrüne Lösung in concentrirter Schwefelsäure färbt sich mit Chromsäure rothbraun. Aus den meist gut krystallisirten Salzen wird die Base durch Kali oder Ammoniak in weissen käsigen, in Wasser unlöslichen, beim Kochen damit pflasterartig werdenden Flocken gefällt. *Salzs. Hydroberberin*,  $C_{40}H_{31}NO_8, HCl$ , entsteht als weisses Pulver beim Zusammenbringen der Base mit salzs. Gas und krystallisirt dann aus viel heißem Wasser in Blättchen. Die Lösung der Base in warmer verdünnter Salzsäure erstarrt beim Erkalten zu einer nach und nach krystallinisch werdenden Gallerte; vermischt man die Lösung in salzsäurehaltigem Alkohol mit Wasser bis zur Trübung, so setzt sich das

Hydro-  
berberin.

Salz aus dem heißen Filtrat in kleinen monoklinometrischen Tafeln oder in Warzen ab; eine Lösung des schwefels. Salzes giebt mit Kochsalz einen weissen krystallinischen Niederschlag. Das Platindoppelsalz,  $C_{40}H_{21}NO_8, HCl, PtCl_2$ , ist ein in Wasser und Alkohol schwer löslicher, körnig-krystallinischer Niederschlag. *Jodwasserstoffs. Hydroberberin*,  $C_{40}H_{21}NO_8, HJ$ , entsteht beim Vermischen des schwefels. Salzes mit Jodkalium als weisser krystallinischer Niederschlag oder aus verdünnten heißen Lösungen als körnig oder drusig verwachsene Krystalle. Das bromwasserstoffs. Salz ist ganz ähnlich. *Salpeters. Hydroberberin*,  $C_{40}H_{21}NO_8, NHO_3$ , ist sehr schwer löslich und schlägt sich beim Vermischen des schwefels. Salzes mit salpeters. Natron in heißer, sehr verdünnter Lösung in irisirenden Blättchen nieder. *Schwefels. Hydroberberin*: Die Lösung von überschüssiger Base in ganz verdünnter Schwefelsäure erstarrt zu einer büschel- und drusenförmigen, in Wasser leicht löslichen Krystallmasse, deren Zusammensetzung nur annähernd der Formel  $2 C_{40}H_{21}NO_8, S_2H_2O_8$  (bei  $100^\circ$ ) entspricht. Das Salz enthält Wasser und wahrscheinlich etwas saures Salz. Bei einem kleinen Ueberschuss an Säure entstehen durch freiwilliges Verdunsten grosse Rhomboëder des Salzes  $4 C_{40}H_{21}NO_8, 3 S_2H_2O_8 - 8 HO$ ; dasselbe verwittert leicht, färbt sich beim Erhitzen dunkel, wird nach dem Schmelzen fast unlöslich in Wasser und lässt sich nicht ohne Zersetzung umkrystallisiren, sofern aus der Lösung das erst erwähnte Salz anschiesst. Ein saures Salz von der Formel  $C_{40}H_{21}NO_8, S_2H_2O_8$ , scheidet sich aus einer Lösung eines der vorigen Salze auf Zusatz von überschüssiger Schwefelsäure als milchichte Trübung oder harzige Masse aus, welche nach einiger Zeit krystallinisch wird. Es lässt sich nur aus absolutem Alkohol umkrystallisiren. *Jodwasserstoffs. Aethylhydroberberin*,  $C_{40}H_{20}(C_2H_5)NO_8, HJ + 4 HO$ , erhält man durch mehrstündiges Erhitzen von Hydroberberin mit Jodäthyl auf  $100^\circ$  und Krystallisation der gebildeten Masse aus Alkohol, in lichtgelben, büschelförmig ver-

wachsenen rhombischen Prismen. Die Mutterlauge enthält noch eine zweite in dunklen viereckigen Blättchen krystallisirbare Verbindung. Das phosphors. Salz des Hydroberberins krystallisirt in wohlausgebildeten rhombischen Tafeln, das essigs. Salz in Tafeln und Säulen des monoklinometrischen Systems; das oxals. Salz in kleinen rhombischen Tafeln, das weins. Salz in warzenförmig vereinigten Nadeln. — Das Hydroberberin läßt sich (in gleicher Weise wie Harmalin in Harmin) wieder rückwärts in Berberin verwandeln. Eine warme Lösung des Hydroberberins in einem Gemisch gleicher Vol. Salzsäure und Alkohol färbt sich auf tropfenweisen Zusatz von mit Alkohol verdünnter Salpetersäure allmählig wie eine Berberinlösung, es entwickeln sich rothe Dämpfe und beim Erkalten krystallisirt salzs. Berberin in gelben Nadeln heraus. Behandelt man eine Lösung von Hydroberberin in Schwefelkohlenstoff mit Brom, so entsteht eine gelbe harzige Masse, aus deren heißer wässriger Lösung bromwasserstoffs. Berberin,  $C_{40}H_{17}NO_8$ ,  $HBr$ , anschießt.

Hydroberberin.

F. Mahla (1) hat die nach Durand und Perrins (2) neben Berberin in der Wurzel von *Hydrastis canadensis* enthaltene neue Base, das *Hydrastin*, näher untersucht. Zu seiner Darstellung vermischt man die Flüssigkeit, aus welcher das Berberin durch Salzsäure abgeschieden wurde, mit etwas überschüssigem Ammoniak und krystallisirt den abgepressten Niederschlag wiederholt aus starkem Alkohol um. Das Hydrastin krystallisirt in glänzenden, weißen, geraden Prismen. Es ist geschmacklos, aber die Salze schmecken bitter, brennend und scharf. Es schmilzt bei  $135^{\circ}$ , zersetzt sich in höherer Temperatur, löst sich in Alkohol und Aether, aber nicht in Wasser und färbt sich mit zweifach-chroms. Kali und Schwefelsäure dunkelbraun.

Hydrastin.

(1) Sill. Am. J. [2] XXXVI, 57; im Ausz. J. pr. Chem. XCI, 248; Zeitschr. Chem. Pharm. 1864, 287; Chem. Centr. 1863, 725; Bull. soc. chim. VI, 469; J. pharm. [8] XLV, 108. — (2) Jahresber. f. 1862, 381.

Die Zusammensetzung der Base entspricht der Formel  $C_{44}H_{24}NO_{12}$  (wahrscheinlicher  $C_{44}H_{23}NO_{12}$ ); das Platinsalz ist  $C_{44}H_{24}NO_{12}$ , HCl,  $PtCl_2$ ; das salzs. Salz  $C_{44}H_{24}NO_{12}$ , HCl. Die Lösung des letzteren wird durch Ammoniak und Kali weiß gefällt, unlöslich im Ueberschuß; Blutlaugensalz und Jodkalium geben ebenfalls weiße, jodhaltiges Jodkalium zimtbraune und chroms. Kali gelbliche Niederschläge.

Lycin.

A. Husemann und W. Marmé (1) haben in dem gemeinen Teufelszwirn (*Lycium barbarum* L.) eine eigenthümliche, in Wasser sehr leicht lösliche Base, das *Lycin*, aufgefunden. Zur Darstellung desselben fällt man die durch wiederholtes Auskochen der Blätter (die Stengel geben eine weit geringere Ausbeute) mit Wasser erhaltenen Auszüge mit Bleiessig und verdampft das mit Schwefelwasserstoff vom Blei befreite und mit kohlen. Natron neutralisirte Filtrat auf ein Drittel des ursprünglichen Volums. Die sehr stark mit Schwefelsäure angesäuerte Flüssigkeit wird nun mit phosphormolybdäns. Natron (2) oder auch mit einer auf 30 Aeq. wolframs. Natron 1 Aeq. phosphors. Natron enthaltenden Lösung ausgefällt. Der hellgelbe, mit schwefelsäurehaltigem Wasser ausgewaschene Niederschlag wird noch feucht mit kohlen. Baryt gemengt, im Wasserbad eingetrocknet und mit siedendem Weingeist erschöpft. Die Auszüge hinterlassen nach dem Verdunsten des Alkohols einen syrupartigen Rückstand, welcher an verdünnte Salzsäure die Base abgibt, während ein harzartiger Körper ungelöst bleibt. Das stark sauer reagirende salzs. Salz ist leichtlöslich in Wasser und Weingeist, schwerlöslich in absolutem Alkohol, kaum löslich in Aether und krystallisirt aus Weingeist in blendend

(1) Ann. Ch. Pharm., Suppl. II, 388; im Ausz. Bull. soc. chim. VI, 385. — (2) Erhalten durch Auflösen von 30 Aeq. Molybdänsäure in Natronlauge und Zusatz von 1 Aeq. in Wasser gelöstem phosphors. Natron.

weisen, bis  $\frac{1}{2}$  Zoll langen rhombischen Prismen, aus Wasser in farnkrautartig verzweigten Krystallaggregaten. Die daraus durch Behandlung mit kohlens. Baryt und Weingeist erhaltene freie Base ist eine weiße, strahlig krystallinische, scharf und nicht bitter schmeckende, an der Luft zerfließende Masse, die sich leicht in Alkohol, kaum in Aether löst und beim Erhitzen unter Zersetzung schmilzt. Die meisten Salze sind krystallisirbar und in Wasser leicht löslich, zum Theil zerfließlich.

Nach E. Reichardt (1) enthalten das Kraut und die Samen von *Mercurialis annua* eine neue flüchtige Base, das *Mercurialin*. Man erhält dasselbe durch Destillation der Pflanze mit überschüssigem Kalk, Auffangen des Destillats in verdünnter Schwefelsäure, wiederholte kalte Behandlung der zur Trockne verdampften schwefels. Salze mit absolutem Alkohol, Verdampfen der Lösung und Destillation des Rückstandes mit ätzendem Kali. Das so gewonnene Mercurialin ist nach der Rectification über Chlorcalcium im Wasserstoffstrom eine wasserhelle ölige, in Wasser sehr leicht lösliche Flüssigkeit von penetrantem narcotischem Geruch, stark alkalischer Reaction und giftiger Wirkung. Es fängt bei  $140^{\circ}$  an zu sieden, wird an der Luft harzartig, bildet mit Säuren Salze und verwandelt sich im Kohlensäurestrom destillirt in kohlens. Salz, welches wie das Chlorid in Alkohol leicht löslich ist. Das Platinsalz bildet sehr langsam entstehende perlmutterglänzende Blättchen. Das oxals. Salz ist leicht in Wasser, schwer in Alkohol löslich.

---

(1) Chem. Centr. 1868, 65; Zeitschr. Chem. Pharm. 1868, 150.



Alkohole  
und dahin  
Gehöriges.  
Bildung  
zusammen-  
gesetzter  
Aether.

M. Berthelot und L. Péan de Saint-Gilles haben Ihre Untersuchungen über Bildung und Zerlegung zusammengesetzter neutraler Aether zum Abschluss gebracht. In Ihrer früheren auf diesen Gegenstand bezüglichen Abhandlung (1) hatten Sie die angewandten Untersuchungsmethoden dargelegt und das Verhalten der Alkohole zu Säuren insbesondere für den Fall der Einwirkung äquivalenter Mengen, sowie den Einfluss der Temperatur, des Drucks, des gasförmigen oder flüssigen Zustandes und der Dauer des Contactes auf die Bildung der zusammengesetzten Aether erörtert. In dem jetzt vorliegenden Theil Ihrer Arbeit besprechen Sie eingehend die Verbindungsgrenze zwischen verschiedenen Säuren und Alkoholen (2), die Aenderungen derselben durch Ueberschuss von Säure, Alkohol, neutralem Aether oder Wasser (3), die Wirkung der Säuren auf sehr verdünnte Alkohole (4), und den Erfolg der gleichzeitigen Einwirkung mehrerer Säuren auf mehrere Alkohole (5); Sie resumiren die Gesetzmäßigkeiten, welche sich aus Ihren Versuchen ergeben, und die Gesichtspunkte, welche sich daraus für Affinitätswirkungen ableiten lassen. Indem wir nachstehend die wesentlichen allgemeinen Ergebnisse dieser wichtigen Untersuchung anführen, müssen wir bezüglich der zahlreichen, Alkohole und Säuren aus den verschiedenen Gruppen umfassenden Versuchsreihen auf die untenstehende Literatur

(1) Jahresber. f. 1861, 591; f. 1862, 386. — (2) Instit. 1863, 65, 77; Bull. soc. chim. V, 182; theilweise Compt. rend. LVI, 393; J. pr. Chem. LXXXIX, 344. — (3) Compt. rend. LVI, 648; Instit. 1863, 107, 113; Bull. soc. chim. VI, 336; J. pr. Chem. LXXXIX, 344. — (4) Compt. rend. LVI, 1181; Bull. soc. chim. VI, 338; J. pr. Chem. XCI, 98. — (5) Compt. rend. LVI, 1168; Bull. soc. chim. VI, 338; J. pr. Chem. XCI, 98. Die unter 4 und 5 aufgeführten Mittheilungen sind von Berthelot allein verfasst. Die vollständige und ausführlichere Abhandlung findet sich Ann. ch. phys. [8] LXVIII, 225; ein Résumé der Resultate in J. pharm. [3] XLIV, 199 und auszugsweise in Chem. News IX, 301.

verweisen. — Die Grenze der Verbindung oder Zersetzung ist in einer aus Säurehydrat, Alkohol, zusammengesetztem Aether und Wasser bestehenden homogenen Mischung dann erreicht, wenn die ätherbildende Verwandtschaft der Säure zum Alkohol und die ätherzersetzende Verwandtschaft des Wassers sich das Gleichgewicht halten. . Die Existenz einer solchen Grenze stellten Berthelot und Péan de Saint-Gilles fest, indem Sie einerseits Alkohol und Säurehydrat, andererseits den entsprechenden zusammengesetzten Aether und eine äquivalente Menge von Wasser (so daß die Mischung in ihrer Zusammensetzung der vorhergehenden genau entsprach) während verschiedener Zeitdauer und bei verschiedenen Temperaturen auf einander einwirken ließen. Waren im ersten Falle zwei Drittheile der ganzen Menge der Säure in Verbindung getreten, so hatte sich im zweiten ein Drittheil des neutralen Aethers in Säurehydrat und Alkohol umgesetzt. Daß dieser Grenzwert, über dessen Berechnung nach der früher gegebenen Formel weitere Mittheilungen gemacht sind, von der besonderen Natur des Alkohols und der Säure wenigstens nahezu unabhängig und wesentlich durch das Äquivalentverhältniß der Bestandtheile der Mischung bedingt ist, hatten die genannten Forscher in Ihrer ersten Abhandlung für einige Systeme nachgewiesen; jetzt haben Sie diesen Satz ganz allgemein nicht nur für ein- und mehrsaurige Alkohole gegenüber ein- und mehrbasischen Säuren, wenn dieselben ohne Zusatz von Wasser auf einander wirken, sondern auch für die verschiedensten Mischungen, mochten dieselben einen Ueberschuß von Säure oder von Alkohol, von Wasser oder zusammengesetztem Aether enthalten, bestätigt gefunden. Sie geben jedoch zugleich bestimmter an, daß die Individualität des Alkohols und der Säure, wenigstens der einatomigen, allerdings einen geringen Einfluß übe, insofern metamere Mischungen (Amylalkohol und Essigsäure; Aethylalkohol und Baldriansäure) constant etwas

Bildung  
zusammen-  
gesetzter  
Aether.

Bildung  
zusammen-  
gesetzter  
Aether.

verschiedene Grenzwerte ergaben; bei mehratomigen Alkoholen und Säuren wurden solche Abweichungen nicht beobachtet. Sie constatirten ferner den bemerkenswerthen Unterschied im Verhalten mehrbasischer Säuren und mehrsauriger Alkohole, daß ein Molecül einer zweibasischen Säure dieselbe Menge Alkohol ätherificirt wie zwei Molecüle einer einbasischen, und ein Molecül einer dreibasischen dieselbe Menge wie drei Molecüle einer einbasischen, während ein Molecül eines zwei- oder dreisäurigen Alkohols, wenigstens dann, wenn kein erheblicher Ueberschuß von Säure zugegen ist, nur eben so viel Säure bindet wie ein Molecül eines einsäurigen Alkohols. Sie sehen den Grund dieses verschiedenen Verhaltens, aus welchem Sie zugleich schließen, daß Säure und Alkohol bei der Aetherificirung nicht ganz analoge Function haben, darin, daß eine mehrbasische Säure mit einer einsäurigen Base nur eine neutrale Verbindung bildet, während die verschiedenen Verbindungen, die aus einem mehrsäurigen Alkohol und einer einbasischen Säure entstehen können (Mono-, Di-, Triacetin; einfach- und zweifach-essigs. Glycol) sämmtlich keine sauren Eigenschaften haben. — Wenn überschüssiger Alkohol auf ein Molecül Säure reagirt, so steigt die Menge des gebildeten zusammengesetzten Aethers regelmäßig (nicht sprungweise) mit der Zunahme des Alkohols und neigt zur vollständigen Bindung der Säure hin; diejenige Menge der Säure, welche bei Gegenwart von überschüssigem Alkohol nicht in Verbindung tritt, ist der Gesamtmenge des letzteren nahezu umgekehrt und der Gesamtmenge der Säure direct proportional. Ein- und mehrsaurige Alkohole verhalten sich auch in diesem Falle einer und derselben einbasischen Säure gegenüber nahezu gleich. Es ergaben sich z. B. bei der Einwirkung von  $n$  Molecülen Alkohol auf ein Molecül verschiedener Säuren für den in Verbindung getretenen procentischen Antheil der letzteren folgende Werthe :

Methyl- alkohol	Säure	Aethyl- alkohol	Säure	Amyl- alkohol	Säure	Glycerin	Säure	Bildung zusammen- gesetzter Aether.
n = 1	67,5	n = 1	66,5	n = 1	68,2	n = 1	68,7	
1,5	75,9	1,5	77,9	—	—	1,5	72,0	
2	84,0	2	82,8	2	86,9	—	—	
—	—	3	88,2	3	89,4	—	—	
—	—	—	—	—	—	6,1	89,8	
19	95,0	—	—	—	—	—	—	
500	100,0*)	—	—	—	—	—	—	

\*) Die Mischung röthete Lackmus nicht mehr.

In analoger Weise steigt der Antheil eines Alkohols, welcher unter dem Einfluß überschüssiger ein- oder mehrbasischer Säuren ätherificirt wird, mit dem Betrag dieses Ueberschusses, und scheint, wenn mehr als zwei Molecüle Säure auf ein Molecül Alkohol einwirken, der Gesamtmenge der Säure direct proportional zu sein. Spuren von Alkohol werden durch überschüssige Säure eben so annähernd vollständig gebunden, als Spuren von Säuren durch Alkohol. Mehrsäurige Alkohole scheinen übrigens bei Ueberschuß von Säure eine ihrer Atomigkeit entsprechende größere Menge derselben zu binden. — Die Aetherbildung wird sowohl durch Zusatz des neutralen Aethers als durch Zusatz von Wasser verringert. Sofern aber zusammengesetzte Aether selbst durch große Mengen von Wasser nicht vollständig zerlegt werden können, wird auch die Bildung derselben durch große Mengen von Wasser nicht vollständig aufgehoben; sie sinkt auf ein Minimum, wenn Säure und Alkohol zu gleichen Aequivalenten vorhanden sind, sie wird gesteigert durch Ueberschuß von Alkohol und mehr noch durch überschüssige Säure. In Mischungen, welche auf ein Molecül Alkohol acht Molecüle Wasser ( $H_2O_8$ ) enthalten, ist bei Ueberschuß von Alkohol die Menge des gebildeten Aethers der vorhandenen Säure annähernd proportional; eine fast genaue Proportionalität findet in so verdünnten Mischungen statt, wie sie gegohrenen Flüssigkeiten entsprechen (23 bis 48 Molecüle Wasser gegen 1 Molecül Alkohol). — Bei gleichzeitiger Ein-

Bildung  
zusammen-  
gesetzter  
Aether.

wirkung mehrerer Alkohole auf eine Säure oder mehrerer Säuren auf einen Alkohol, oder endlich mehrerer ein- und mehrsauriger Alkohole auf verschiedene ein- und mehrbasische Säuren ist die Summe der gebildeten zusammengesetzten Aether derjenigen äquivalent, welche die entsprechende Menge eines einzigen Alkohols mit einer einzigen Säure liefert. — Die Erscheinungen bei der Einwirkung des Wassers auf zusammengesetzte neutrale Aether sind denjenigen reciprok, welche bei der Bildung derselben beobachtet werden. Eine Spur von Wasser zerlegt eine nahezu äquivalente Menge von Aether in Säure und Alkohol; mit der Zunahme des Wassergehaltes der Mischung steigt auch die Zersetzung des Aethers regelmäßig, sie wird eine fast vollständige, wenn nur Spuren von Aether vorhanden sind. — Berthelot und Péan de Saint-Gilles heben schliesslich die Gesichtspunkte hervor, welche sich für die Verwandtschaftslehre aus Ihrer Untersuchung ergeben. Sie erinnern daran, dass Berthollet's Ansicht, wonach mechanische Ursachen (Cohäsion, Expansion) die Bildung oder Zersetzung von Verbindungen veranlassen, keinen Aufschluss über die Vorgänge in homogenen und während der Reaction homogen bleibenden Mischungen giebt und dass auch Bunsen's wichtige Resultate (1) nur als Normen für besondere exceptionelle Fälle zu betrachten sind. Ihre Untersuchungen haben einerseits dargethan, dass zwischen den vier Componenten der homogenen Mischung ein je nach dem Verhältniss der ersteren wechselnder Gleichgewichtszustand eintritt, und dass mit der Zunahme eines Bestandtheils die entsprechende Reaction steigt und die entgegengesetzte sinkt; andererseits liefern dieselben den Beweis, dass besondere individuelle Affinitäten bei der Aetherificirung nicht oder nur in untergeordnetem Grade wirksam sind. Und dieser Um-

(1) Jahresber. f. 1853, 306; vgl. auch Jahresber. f. 1852, 296; f. 1853, 308 ff.; f. 1854, 281 ff.

stand reiht den Vorgang bei der Bildung zusammengesetzter neutraler Aether den Verwandtschaftsäußerungen zwischen Basen und Säuren an, obschon der Einfluß der Zeit und die Intervention des Wassers für denselben eigenthümliche und charakteristische Erscheinungen sind.

Zur Diagnose eines Alkohols (zur Bestimmung seines <sup>Diagnose der Alkohole.</sup> Moleculargewichts und seiner Atomigkeit) benutzt Berthelot (1) eine bei den vorstehend erwähnten Untersuchungen über die Bildung der Aether gemachte Beobachtung. Verschiedene Alkohole verbinden sich mit Säuren nach annähernd bestimmten, vorzugsweise von den Moleculargewichten (Aequivalenten) abhängigen Verhältnissen. Läßt man z. B. gleiche Moleküle einer Säure und eines (einatomigen oder polyatomigen) Alkohols auf einander einwirken, so werden im Allgemeinen nur 65 bis 70 pC. der Säure neutralisirt. Handelt es sich um Ermittlung des Moleküls eines Alkohols, so genügt es, auf 1 Molekül Säure verschiedene Gewichte dieses Alkohols einwirken zu lassen, wo dann dasjenige Gewicht des letzteren, bei welchem 65 bis 70 pC. der Säure neutralisirt werden, annähernd dem Moleculargewicht des Alkohols entspricht. Nur bei solchen Alkoholen, welche bei ihrer Verbindung mit Säuren in neue wasserärmere oder wasserreichere Körper umgewandelt werden (wie bei Mannit  $C_{12}H_{14}O_{12}$ , der in Mannitan,  $C_{12}H_{12}O_{10}$ , und bei Glucose, die in Glucosan,  $C_{12}H_{10}O_{10}$  übergeht), läßt sich das Verfahren nicht anwenden.

Berthelot (2) hat ferner eine Anzahl Körper geprüft, ob sie durch Erhitzen mit 1 Aeq. einer Säure (Es-

(1) Ann. ch. phys. [8] LXVIII, 860; Compt. rend. LVI, 870; Instit. 1868, 143; J. pharm. [8] XLIV, 67; N. Arch. ph. nat. XVII, 247; Bull. soc. chim. V, 466; Zeitschr. Chem. Pharm. 1868, 326; J. pr. Chem. LXXXIX, 443; Chem. Centr. 1868, 732; Chem. News VIII, 75.  
— (2) Ann. ch. phys. [8] LXVIII, 364; Compt. rend. LVI, 841; Instit. 1868, 143; Bull. soc. chim. V, 466; Zeitschr. Chem. Pharm. 1868, 312; J. pr. Chem. XC, 48; Chem. Centr. 1868, 665.

Diagnose der  
Alkohole.

sigssäure, in einem Fall auch Benzoëssäure) einen Theil derselben neutralisiren, wie wirkliche Alkohole. *Aceton*,  $C_3H_6O_2$ , bildet bei 118stündigem Erhitzen mit Essigsäure auf  $180^\circ$  keine ätherartige Verbindung; die Säuremenge bleibt dieselbe. Mit Aldehyd,  $C_4H_4O_2$ , nimmt die Säure in Folge einer Zersetzung (vgl. S. 326) zu. *Campholsäurealdehyd* (Campher), so wie *Terpin*,  $C_{20}H_{20}O_4 + 2HO$ , bilden keine ätherartige Verbindung; mit gewöhnlichem *Aether* entstand (in Folge eines geringen Gehalts an Alkohol) etwas Essigäther. *Saligenin*,  $C_{14}H_8O_4$ , neutralisirt, wie ein Alkohol, einen kleinen Theil (7 pC.) der Säure bei 40stündigem Erhitzen auf  $80^\circ$ . *Salicin*,  $C_{26}H_{18}O_{14}$ , neutralisirt unter denselben Umständen 14 pC. Säure. Auch *Phenol*,  $C_{12}H_6O_2$ , und *Thymol*,  $C_{20}H_{14}O_2$ , bringen beim Erhitzen mit der Säure auf  $150^\circ$  einen Theil der letzteren (8 bis 9 pC. Essigsäure, 26,7 pC. Benzoëssäure) zum Verschwinden, woraus folgt, daß beide in der That den alkoholartigen Körpern sich anschließen.

Erkennung  
der Reinheit  
der Alkohole.

Zur Erkennung der Reinheit der Alkohole und der *Aether* giebt Berthelot (1) die nachstehenden Verfahrensweisen an. Da ein zusammengesetzter Aether, wenn er rein ist, bei seiner Zersetzung mit einem Alkali genau 1 Aeq. des letzteren sättigt, so läßt sich mittelst einer titrirten Barytlösung nicht bloß die Reinheit des zusammengesetzten Aethers erkennen, sondern man kann damit auch sehr kleine Mengen der letzteren in einem Alkohol oder in einem einfachen Aether nachweisen. Man erhitzt zu diesem Zweck 10 CC. der titrirten Barytlösung mit einem bekannten Gewicht des zu prüfenden Körpers 100 Stunden lang auf  $100^\circ$ , wo sich der Gehalt der Barytlösung nicht

(1) Ann. ch. phys. [8] LXVIII, 362; Compt. rend. LVI, 871; Instit. 1863, 143; J. pharm. [8] XLIV, 70; Bull. soc. chim. V, 459; Chem. News VII, 279; Dingl. pol. J. CLXVIII, 459; Zeitschr. Chem. Pharm. 1863, 328; J. pr. Chem. LXXXIX, 444; Chem. Centr. 1863, 731; Vierteljahrsschr. pr. Pharm. XIII, 95.

ändert, wenn der Alkohol rein war. Im Amylalkohol sowie im gewöhnlichen Aether findet man so fast stets einen kleinen Gehalt an zusammengesetzten Aethern und das auf gewöhnliche Weise bereitete Glycol enthält bisweilen eine beträchtliche Menge (bis 40 pC.) einfach-essigs. Glycol. Zur Erkennung (nicht Bestimmung) eines neutralen Aethers in einem Alkohol genügt es, den letzteren mit 2 Vol. Wasser 20 Stunden auf 150° zu erhitzen, wo der neutrale Aether grösstentheils in freie Säure verwandelt wird. Die Gegenwart freier Säure in einem Alkohol oder Aether ist mittelst Baryt leicht zu bestimmen, wenn der Aether durch die Base nicht zu rasch zersetzt wird, wie z. B. die Aether der Ameisensäure. Den Wassergehalt eines neutralen Aethers erkennt man durch 20- bis 30 stündiges Erhitzen des letzteren auf 150°, wo eine dem Wassergehalt fast äquivalente Menge des Aethers in Säure und Alkohol zerfällt. Sehr sorgfältig getrockneter Essigäther enthält fast stets noch 1 pC. Wasser. In einem Alkohol liesse sich eine kleine Wassermenge durch Erhitzen mit einem ganz reinen zusammengesetzten Aether auf 150° nachweisen; das Gemenge darf keine saure Reaction annehmen. In einem neutralen und wasserfreien Aether könnte endlich ein Gehalt an Alkohol daran erkannt werden, daß beim Erhitzen desselben mit einem bekannten Gewicht reiner Essigsäure der Titer der letzteren sich verringert.

Erkennung  
der Reinheit  
der Alkohole.

Berthelot (1) hat nachgewiesen, daß zwischen dem gewöhnlichen Alkohol und dem aus ölbildendem Gas dargestellten kein Unterschied besteht, weder in den physikalischen noch in den chemischen Eigenschaften, noch in den Eigenschaften ihrer Aether. Der äthylschwefels. Baryt besitzt genau dieselbe Krystallform, gleichgültig wie der

Eigen-  
schaften von  
Alkoholen  
verschiede-  
nen Ur-  
sprungs.

(1) Compt. rend. LVII, 797; Instit. 1863, 374; im Auss. Ann. Ch. Pharm. CXXIX, 126; Zeitschr. Chem. Pharm. 1864, 87; Chem. Centr. 1864, 278; Chem. News VIII, 293; Bull. soc. chim. VI, 362.



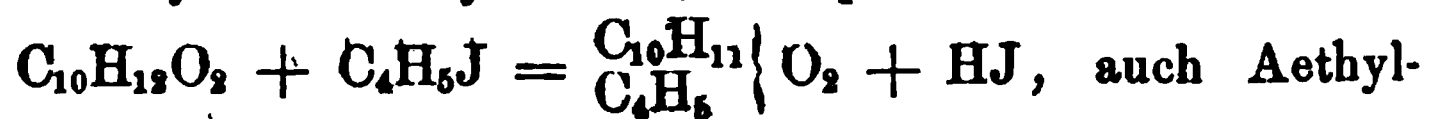
dazu verwendete Alkohol gewonnen war. Auch die Oxydationsproducte durch Chromsäure (Aldehyd und Essigsäure) sind identisch. — Der aus Propylengas dargestellte Propylalkohol verhält sich dagegen bei der Einwirkung von Oxydationsmitteln verschieden von dem durch Gährung entstehenden; er liefert bei der Behandlung mit Chromsäure (wie die aus Aceton durch Addition von Wasserstoff dargestellte Modification) viel Aceton und eine noch nicht näher untersuchte Säure. Bezüglich einer von E. Erlenmeyer (1) versuchten Erklärung dieser Thatsachen müssen wir auf die citirte Notiz verweisen.

Einwirkung  
von Alko-  
holen auf  
zusammen-  
gesetzte  
Aether.

C. Friedel und J. M. Crafts (2) haben beobachtet, daß ein Alkohol aus zusammengesetzten Aethern einen anderen Alkohol abscheiden kann. Erhitzt man z. B. kiesels. Aethyl (Siedepunkt  $165^{\circ}$ ) mit Amylalkohol auf  $160$  bis  $180^{\circ}$ , so bildet sich neben kiesels. Amyl (Siedepunkt  $324^{\circ}$ ) eine beträchtliche Quantität Aethylalkohol. In einem Gemenge von Jodamyl mit etwas mehr als 2 Aeq. Aethylalkohol bildet sich bei 24stündigem Erhitzen auf  $160$  bis  $180^{\circ}$  neben Wasser (und Aethyl-Amyl-äther, siehe unten) eine ziemliche Menge von Jodäthyl; ein Gemenge von Jodäthyl und Amylalkohol liefert in derselben Weise Wasser und Jodamyl. Aehnlich verhält sich essigs. Aethyl gegen Amylalkohol. Benzoës. Aethyl und namentlich Chloräthyl wird nur schwierig zersetzt. Oxals. Aethyl verwandelt sich bei 36stündigem Erhitzen auf  $220$  bis  $250^{\circ}$  mit 1 Aeq. Amylalkohol theilweise in Kohlensäure, Kohlenoxyd, Aethyläther, Aethylalkohol, oxals. Amyl und wahrscheinlich auch in oxals. Aethyl-Amyl. Solche Aetherarten, welche leicht durch Wasser zersetzbar sind, werden auch leichter durch Al-

(1) Zeitschr. Chem. Pharm. 1864, 89. — (2) Compt. rend. LVII, 877; Instit. 1868, 402; Bull. soc. chim. V, 597; Ann. Ch. Pharm. CXXX, 198; Zeitschr. Chem. Pharm. 1868, 388; Chem. Centr. 1864, 814 (auch 588).

kohole zerlegt, wie es scheint nur in Folge einer Massenwirkung und nicht durch grössere Verwandtschaft des Alkohols zur Säure. — In einer weiteren Mittheilung zeigen Friedel und Crafts (1), daß bei der Einwirkung von Jodäthyl auf Amylalkohol oder von Jodamyl auf Aethylalkohol, entsprechend der Gleichung



amyläther entsteht. Die gebildete Jodwasserstoffsäure setzt sich mit Amylalkohol in Jodamyl und Wasser um und andererseits können bis zum Eintreten des Gleichgewichtszustandes durch Einwirkung dieses Wassers auf Jodäthyl und Jodamyl wieder die Alkohole entstehen u. s. w. Es erklärt sich aus dieser Erscheinung, nach Friedel und Crafts, warum eine geringe Quantität eines Jodürs durch solche successive und vorübergehende Umsetzungen eine beträchtliche Masse von Alkohol in Aether verwandeln kann, ohne daß schliesslich die Menge des Jodürs wesentlich vermindert erscheint.

Einwirkung  
von Alko-  
holen auf  
zusammen-  
gesetzte  
Aether.

Erhitzt man, nach Brion (2), Aethyl-, Methyl-, Amylalkohol oder auch Eisessig mit Schwefel zum Sieden, so bildet sich bald etwas Schwefelwasserstoff, während gleichzeitig die nur in geringer Menge entstehende Schwefelverbindung die Auflösung des Schwefels begünstigt. In verschlossenen Gefässen oder beim Leiten des Dampfes der Flüssigkeit über zum Sieden erhitzten Schwefel entsteht etwas mehr von den schwefelhaltigen Körpern, deren Siedepunkt indessen bis über 200° steigt. — Mit Benzol, Terpentinöl und amerikanischem Steinöl tritt beim Sieden eine reichliche Entwicklung von Schwefelwasserstoff ein; Naphtalin und namentlich Paraffin werden schon

Verhalten  
von Alko-  
len u. s. w.  
gegen  
Schwefel.

(1) Compt. rend. LVII, 986; Instit. 1863, 404; Ann. Ch. Pharm. CXXI, 55; Zeitschr. Chem. Pharm. 1864, 92; Chem. Centr. 1864, 315. —

(2) Compt. rend. LVI, 876; Instit. 1863, 158; Bull. soc. chim. V, 496; Zeitschr. Chem. Pharm. 1863, 384; J. pr. Chem. LXXXIX, 508.

unter ihrem Siedepunkt angegriffen, unter Bildung fester, aber nicht krystallisirbarer Producte.

Polyatomige  
Alkohole.

A. V. Lourenço (1) hat seine Untersuchungen über mehratomige Alkohole und mehratomige Verbindungen im Allgemeinen in einer ausführlichen Abhandlung zusammengestellt. Sofern die Resultate dieser Arbeit im Wesentlichen schon in früheren Berichten (2) nach vorläufigen Notizen mitgetheilt wurden, können wir uns hier darauf beschränken, auf die Abhandlung selbst und die citirten Berichte zu verweisen.

Alkohol-  
radicale.

C. Schorlemmer (3) hat das Verhalten einiger Alkoholradicale gegen Chlor untersucht, um die entstehenden Substitutionsproducte bezüglich ihrer Eigenschaften mit denen der isomeren Kohlenwasserstoffe  $C_{2n}H_{2n+2}$  vergleichen zu können. — Chlor wird von Aethyl-Amyl,  $C_{14}H_{18}$ , in welchem etwas Jod aufgelöst ist, unter Wärmeentwicklung und Bildung von Chlorwasserstoff absorbirt. Unterwirft man das gechlorte Product, ehe aller Kohlenwasserstoff angegriffen ist, der fractionirten Destillation, so erhält man eine grössere Menge einer bei  $150^{\circ}$  und eine kleinere einer gegen  $190^{\circ}$  siedenden Flüssigkeit. Erstere hat die Formel  $C_{14}H_{15}Cl$  und ist identisch mit Chlorheptyl (Oenanthylchlorid) (4). Beide verwandeln sich beim Erhitzen mit einer alkoholischen Lösung von Kaliumsulphydrat in *Heptylsulphydrat*,  $C_{14}H_{16}S_2$ , eine bei  $155$  bis  $158^{\circ}$  siedende, farblose, nach Mercaptan und gleichzeitig etwas aromatisch riechende Flüssigkeit. Das gegen  $190^{\circ}$  siedende Substitutionsproduct hat die Formel  $C_{14}H_{14}Cl_2$  und scheint als einfach-gechlortes Chlorheptyl mit dem von Limpricht (5) durch Einwirkung von Phosphorsuperchlorid

(1) Ann. ch. phys. [3] LXVII, 257. — (2) Jahresber. f. 1859, 619; f. 1860, 437, 439, 440, 443; f. 1861, 654, 671, 673. — (3) Chem. Soc. J. [2] I, 425; Ann. Ch. Pharm. CXXIX, 243; J. pr. Chem. XCII, 193; im Ausz. Chem. Centr. 1864, 275; Ann. ch. phys. [4] I, 493; Bull. soc. chim. VI, 361. — (4) Jahresber. f. 1862, 386. — (5) Jahresber. f. 1857, 465.

auf Oenanthol erhaltenen Körper identisch zu sein. — *Amyl*,  $C_{10}H_{22}$ , liefert bei ähnlicher Behandlung mit Chlor und fractionirte Destillation eine größere Menge der bei etwa  $200^{\circ}$  siedenden Verbindung  $C_{10}H_{21}Cl$ , von welcher Schorlemmer vermuthet, sie sei identisch mit dem Chlordiamyl von Wurtz und dem Chlorrytyle von Cahours und Pelouze. Auch die Kohlenwasserstoffe (Diamylwasserstoff und Ritylwasserstoff), aus welchen diese Chlorverbindung entsteht, hält Er bei der nur geringen Abweichung des Siedepunkts für identisch mit dem bei  $158^{\circ}$  siedenden Amyl. Zwischen den Hydrüren und den s. g. Radicalen, wenigstens bei den höheren Gliedern der Reihe, bestehe keine chemische Verschiedenheit; sie seien nur physikalisch isomer.

G. B. Buckton (1) beschreibt einige Versuche zur Darstellung von Metallverbindungen organischer Radicale durch Substitution, d. h. durch Verdrängung des Metalls einer schon bestehenden Verbindung durch ein anderes. Triäthylstibin wird durch Natrium weder bei gewöhnlicher Temperatur noch bei  $160^{\circ}$  zersetzt. Aus Quecksilberäthyl wird das Quecksilber durch Natrium als grauer Schwamm abgeschieden, während das entstandene Natriumäthyl mit dem Quecksilberäthyl zu einer selbstentzündlichen, explosiven, leicht in Natriumamalgam, Aethylen und Aethylwasserstoff zerfallenden Verbindung vereinigt bleibt. Blankes Zink amalgamirt sich nicht in Quecksilberäthyl; destillirt man aber Jodquecksilbermethyl mit granulirtem Zink, so geht nebst gasförmigen Zersetzungsproducten viel Quecksilbermethyl über. — Geschmolzenes Chlorcadmium bildet mit Quecksilberäthyl eine dunkle, stechend riechende Flüssigkeit, aus welcher sich weder Cadmiumäthyl, noch eine Verbindung desselben isoliren läßt. Dasselbe ist der Fall mit der salbenartigen, an der Luft ent-

Metallverbindungen von Alkoholradicalen.

(1) Chem. Soc. J. [2] I, 17; im Ausz. Chem. Centr. 1868, 852.

Metallverbindungen von Alkoholradicalen.

zündlichen Masse, welche durch Einwirkung von Zinkäthyl auf Chlorcadmium entsteht. Metallisches Cadmium ist auf Quecksilberäthyl ganz ohne Wirkung. — Zinnchlorid (oder Zinnäthylchlorür) bildet mit Quecksilberäthyl unter starker Wärmeentwicklung eine halbflüssige Masse, welcher durch kalten Alkohol Zinnsesquiäthylchlorür,  $\text{Sn}_2\text{Ae}_3\text{Cl}$ , als stechend riechendes Oel entzogen wird, während krystallinisches Quecksilberäthylchlorür,  $\text{HgAeCl}$ , ungelöst bleibt. — Antimonchlorür wirkt auf Quecksilbermethyl so heftig ein, daß ein Theil des Quecksilbers reducirt wird, ein anderer Theil bildet eine aus Alkohol krystallisirbare Doppelverbindung von der Formel  $3(\text{HgMeCl}) + \text{SbMe}_3\text{Cl}_2$ . Mit Quecksilberäthyl entsteht nach der Gleichung:  $3\text{HgAe}_2 + \text{SbCl}_3 = 3\text{HgAeCl} + \text{SbAe}_3$  einerseits Triäthylstibin, andererseits Quecksilberäthylchlorür (neben secundär reducirtem Antimon). — Zinndiäthyl wird auch in der Siedehitze von Natrium nicht angegriffen; Quecksilberäthylchlorür oder -jodür lösen sich leicht darin auf und bleiben beim Verdampfen unverändert zurück. Beim Erhitzen mit dem Chlorür in einer zugeschmolzenen Röhre entsteht Zinnsesquiäthylchlorür, neben Aethylen und Aethylwasserstoff. — Titanchlorid zersetzt sich beim Erwärmen mit Zinndiäthyl nach der Gleichung:  $\text{Sn}_2\text{Ae}_4 + 4\text{TiCl}_2 = 2\text{Ti}_2\text{Cl}_3 + \text{Sn}_2\text{Ae}_3\text{Cl} + \text{C}_4\text{H}_5\text{Cl}$  zu einer purpurrothen Masse, welche neben Titansesquichlorid Zinnsesquiäthylchlorür enthält. Auch durch Destillation von Titansalzen mit Zinkäthyl läßt sich, wie schon Cahours angiebt, kein Titanäthyl erhalten (1).

E. Frankland und B. F. Duppa (2) haben gefunden, daß Verbindungen des Quecksilbers mit Alkoholradicalen sehr leicht durch Einwirkung von Natriumamal-

(1) Bei der Destillation von titans. und äthylschwefels. Kali bildet sich kein titans. Aethyl. Titanchlorid liefert mit äthylschwefels. Kali Alkohol, Salzsäure und Chloräthyl, während schwefels. Titanoxyd und -Kali zurückbleibt. — (2) Chem. Soc. J. [2] I, 415; Ann. Ch. Pharm. CXXX, 104; Chem. News VIII, 262; J. pr. Chem. XCII, 199; Zeitschr. Chem. Pharm. 1864, 120; Chem. Centr. 1864, 198.

gam auf die Jodüre der Radicale bei Gegenwart von Essigäther erhalten werden können. Jodmethyl wird von Natriumamalgam bei gewöhnlicher Temperatur kaum angegriffen, auf Zusatz einiger Tropfen Essigäther erfolgt aber sogleich unter Temperaturerhöhung und schwacher Gasentwicklung eine entschiedene Einwirkung. Man behandelt am besten, unter wiederholtem Eintauchen in kaltes Wasser, eine Mischung von 10 Th. Jodmethyl und 1 Th. Essigäther mit dem (auf 500 Th. Quecksilber höchstens 1 Th. Natrium enthaltenden) Amalgam, bis keine Temperaturerhöhung mehr eintritt und bis wenige Tropfen der klaren Flüssigkeit beim Kochen mit Salpetersäure kein Jod mehr ausscheiden. Wird die ätherische Lösung durch das gebildete Jodnatrium zu dickflüssig, so destillirt man den flüchtigeren Theil im Wasserbade ab und behandelt diesen von Neuem mit dem Amalgam. Schliesslich mischt man das Product mit Wasser, destillirt es im Oelbad unter  $110^{\circ}$  und schüttelt das Destillat zuerst mit weingeistigem Kali, dann mit Wasser. Es besitzt dann den Siedepunkt und die übrigen Eigenschaften des *Quecksilbermethyls*,  $\text{Hg}, 2\text{C}_2\text{H}_5$  ( $\text{Hg} = 200$ ). Mit Jod in alkoholischer Lösung zusammengebracht erzeugt es die aus Holzgeist in perlmutterglänzenden Krystallen anschliessende Verbindung,  $\text{Hg}, \text{C}_2\text{H}_5\text{J}$ . Das in analoger Weise erhaltene *Quecksilberäthyl*  $\text{Hg}, 2\text{C}_4\text{H}_9$ , siedet wie das zuerst von Buckton dargestellte constant bei  $159^{\circ}$ . Mit einer alkoholischen Lösung von Quecksilberchlorid bildet es die in Wasser kaum lösliche krystallinische Verbindung  $\text{Hg}, \text{C}_4\text{H}_9\text{Cl}$ . Das durch Einwirkung von Natriumamalgam auf eine Mischung von 5 Th. Jodamyl und 1 Th. Essigäther erhaltene *Quecksilberamyl*,  $\text{Hg}, 2\text{C}_{10}\text{H}_{21}$ , ist eine farblose, bewegliche Flüssigkeit von dem spec. Gew. 1,6663 bei  $0^{\circ}$ . Es ist unlöslich in Wasser, wenig löslich in Alkohol, aber leicht löslich in Aether. Mit Wasser läst es sich ohne Zersetzung destilliren, für sich erhitzt zerfällt es aber, selbst im leeren Raum, unter Abscheidung von Metall. An der Luft erleidet es keine Veränderung;

Metallverbindungen von Alkoholradicalen.

Metallverbindungen von Alkoholradicalen.

Chlorgas erzeugt damit dichte weisse Dämpfe von Quecksilberchloramyl; mit Jod, welches ebenfalls heftig einwirkt, entsteht *Quecksilberjodamyl*,  $\text{Hg}, \text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{J}$ , welches aus heissem Alkohol in mikroskopischen Schuppen, bei Zusatz von einem Tropfen alkoholischer Kalilösung aber in grossen perlmutterglänzenden Blättern anschiefst. Es löst sich leicht in Aether, nur wenig in siedendem Wasser, schmilzt bei  $122^{\circ}$  und wird bei  $140^{\circ}$  unter Bildung von Quecksilberjodür gelb; in einem Luftstrom mässig erhitzt sublimirt es unverändert. *Quecksilberchloramyl*,  $\text{Hg}, \text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{Cl}$ , hat ähnliche Eigenschaften und wird leicht durch Behandeln von Quecksilberamyl mit einer alkoholischen Sublimatlösung erhalten. Es schmilzt bei  $86^{\circ}$  und läßt sich von anhängendem Quecksilberchlorid nur durch wiederholtes Fällen der alkoholischen Lösung mit Wasser befreien. Das (aus Mannit bereitete) anomale Hexyljodür liefert mit Natriumamalgam und Essigäther keine entsprechende Quecksilberverbindung, deren Vorhandensein leicht durch die Bildung von Krystallen nachgewiesen werden kann, wenn ein Tropfen der Flüssigkeit mit etwas Jod in Berührung gebracht wird. Bei der Einwirkung von Natriumamalgam und Essigäther auf Jodwasserstoffsäure entwickelt sich reines Wasserstoffgas; Quecksilberwasserstoff entsteht hierbei nicht. Welche Rolle der Essigäther bei den vorstehenden Reactionen spielt, ist nicht ermittelt; seine Menge bleibt dabei unverändert und er ist mit demselben Erfolg durch ameisens. Aethyl oder essigs. Methyl, aber nicht durch gewöhnlichen Aether ersetzbar. — In einer weiteren Abhandlung zeigen Frankland und Duppa (1), daß sich aus den vorstehend beschriebenen Quecksilberverbindungen der Alkoholradicale die entsprechenden Zinkverbindungen durch Erhitzen mit überschüssigem Zink auf  $100$  bis  $130^{\circ}$  erhal-

(1) Chem. Soc. J. [2] II, 29; Ann. Ch. Pharm. CXXX, 117; Chem. News VIII, 286; J. pr. Chem. XCII, 206; Zeitschr. Chem. Pharm. 1864, 122; Chem. Centr. 1864, 475.

ten lassen. Die Umsetzung erfolgt nach der Gleichung :  $\text{Hg}'' + 2\text{R} + \text{Zn}_2'' = \text{Zn}'' + 2\text{R} + \text{Zn}'' + \text{Hg}''$  ( $\text{Zn} = 65$ ). Metallverbindungen von Alkoholradicalen.

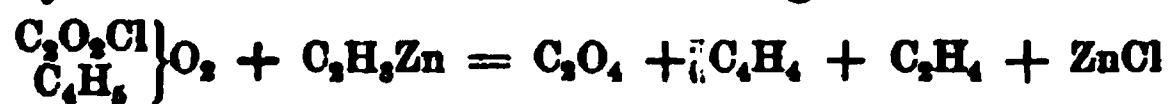
— *Zinkmethyl*,  $\text{Zn}, 2\text{C}_2\text{H}_5$ , bildet sich bei 24stündigem Erhitzen von Quecksilbermethyl mit dem doppelten Volum fein granulirtem Zink auf  $120^\circ$  in einer starken, horizontal gelegten Röhre. Nach vollkommener Ausfällung des Quecksilbers wird das Product abdestillirt. Es hat das spec. Gew. 1,386 bei  $10^\circ,5$  und siedet constant bei  $46^\circ$ . Zu seiner Darstellung in grösserem Mafsstabe ist ein eiserner Digestor anzuwenden. *Zinkäthyl* erhält man leicht durch 36stündiges Erhitzen von Zink mit etwas mehr als dem halben Volum Quecksilberäthyl auf  $100^\circ$  in einer verschlossenen, nicht tubulirten Retorte, bis ein Tropfen der Flüssigkeit beim Verdunsten auf einem Uhrglas den eigenthümlichen Geruch der Quecksilberverbindung nicht mehr zeigt. Das Destillat siedet constant bei  $118^\circ$ . *Zinkamyl*,  $\text{Zn}, 2\text{C}_{10}\text{H}_{11}$ , entsteht bei 36stündigem Erhitzen von Quecksilberamyl mit Zink auf  $130^\circ$  und Auffangen des bei der Destillation zwischen  $220$  und  $222^\circ$  übergehenden Antheils. Es ist eine farblose, bewegliche, amylartig riechende Flüssigkeit von dem spec. Gew. 1,022 bei  $0^\circ$  und dem Siedepunkt  $220^\circ$ . Die Dampfdichte ist  $= 7,153$  (gef.  $= 6,95$  bei  $235^\circ$ ). Bei  $240^\circ$  wird es langsam unter Bildung von Amylen und Amylwasserstoff zersetzt, weshalb die bei dieser Temperatur ermittelte Dampfdichte zu niedrig ausfällt. Es raucht an der Luft ohne sich zu entzünden; im Sauerstoffgas entsteht indessen mit schwacher Explosion eine weisse Flamme. Durch langsame Oxydation geht es successiv in die Verbindungen  $\text{Zn}, \text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{O}_2$ ,  $\text{C}_{10}\text{H}_{11}$  und  $\text{Zn}, 2\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{O}_2$  über. In Chlorgas entzündet es sich und brennt mit rufsender Flamme; mit Jod entsteht zuerst teigartiges Zinkjodamyl,  $\text{Zn}, \text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{J}$  (neben Jodamyl), welches bei weiterem Zusatz von Jod in Jodzink und Jodamyl übergeht. — Mittelst Wasserstoff reducirtes Eisen liefert beim Erhitzen mit Quecksilberäthyl auf  $100$  bis  $150^\circ$  neben metallischem Quecksilber nur entzündliches Gas, aber keine



Metallverbindungen von  
Alkoholradicalen.

Verbindung des Eisens mit Aethyl; Kupferfeile verhält sich ähnlich bei 150°; mit Cadmium entsteht, jedoch nur langsam, etwas Cadmiumäthyl, welches von der Quecksilberverbindung nicht zu trennen ist. Auch mit Wismuth bildet sich eine Aethylverbindung. Silber zersetzt das Quecksilberäthyl erst bei 150° unter Gasentwicklung; Gold schon bei 120°.

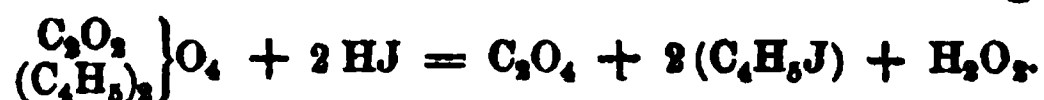
A. Butlerow (1) hat eine Reihe von Versuchen angestellt über die Einwirkung von Phosgen (Chlorkohlenoxyd) und Phosgenäthern (chlorkohlens. Aethyl und -Methyl) auf einige Metallverbindungen von Alkoholradicalen, im Wesentlichen mit nachstehendem Resultat. Zur Darstellung des Chlorkohlenoxyds leitet man am Zweckmäßigsten trockenes (aus 1 Th. Blutlaugensalz und 9 Th. Schwefelsäure entwickeltes) Kohlenoxyd unter dem Druck einer Wassersäule von 4 bis 5 Fufs in einen grossen weissen, mit trockenem Chlor gefüllten Glasballon bis zur vollständigen Entfärbung. Der Aethyl- und Methyläther der Chlorkohlensäure wurden nach dem Verfahren von Dumas erhalten (2). — Chlorkohlens. Aethyl und Zinkmethyl zerfallen nach der Gleichung



unter heftiger Einwirkung in Kohlensäure, Aethylen, Sumpfgas (vielleicht auch Methyläthyl) und Chlorzink. Chlorkohlens. Methyl wirkt unter gewöhnlichem Druck auf Zinkmethyl gar nicht ein und auch beim Erhitzen auf nahezu 100° erfolgt nur theilweise Zersetzung des letzteren, indem neben kohlens. Methyl und Kohlenwasserstoffen (Aethylen und seine Homologen) auch Kohlensäure und Chlormethyl entstehen, letztere durch einfache Spaltung des chlorkohlens. Methyls bei Anwesenheit von

(1) Zeitschr. Chem. Pharm. 1863, 484; Bull. soc. chim. V, 582; Chem. Centr. 1864, 417. — (2) Der Siedepunkt des sehr stechend riechenden chlorkohlens. Methyls liegt nach Butlerow bei etwa 78°.

Chlorzink. Auch Bleitetramethyl und Queckailbermethyl zersetzen sich mit chlorkohlens. Methyl auf 200° erhitzt nur unvollständig. Mit Zink und Schwefelsäure geht das chlorkohlens. Aethyl in kohlens. Aethyl, mit Natriumamalgam in Alkohol, kohlens. Natron und Chlornatrium über; mit Alkohol allein erfolgt die Umsetzung des chlorkohlens. Aethyls in kohlens. Aethyl und Salzsäure schon bei gewöhnlicher Temperatur. — Chlorkohlenoxyd wird von Zinkmethyl allmählig absorbiert, unter Bildung einer weissen, nicht rein darstellbaren Krystallmasse, welche mit Wasser Kohlenoxyd (wahrscheinlich auch Sumpfgas) entwickelt, während die Lösung neben etwas Essigsäure eine flüchtige, bei 80 bis 81° siedende Flüssigkeit enthält, deren Zusammensetzung und Eigenschaften für ein Gemisch zweier Alkohole (Propyl- und Butylalkohol) sprechen. — Auf Kohlensäuremethyläther wirkt Zinkmethyl selbst bei 150° nicht ein. Kohlensäureäthyläther zerfällt bei 100° mit concentrirter Jodwasserstoffsäure nach der Gleichung :



Zur Darstellung von Zinkmethyl empfiehlt Butle-  
row (1), eine zu  $\frac{3}{4}$  mit angeätztem fein granulirtem Zink und etwas über die Hälfte mit Jodmethyl gefüllte Röhre 4 bis 5 Tage im Wasserbad zu erhitzen. Bei 150° treten grosse Mengen Gas auf, unter beträchtlicher Verminderung der Ausbeute an Zinkmethyl. Auch bei Anwendung von Zinknatrium erhält man viel Zinkmethyl, wenn man von ersterem ebenfalls so viel nimmt, dass es über das Niveau des Jodmethyls hervorragt und die Röhre erst nach einer Stunde zugeschmolzen und nach halbstündigem Erhitzen im Wasserbad wieder geöffnet wird.

Butlerow (2) folgert aus nachstehender Zusammen-  
stellung der Siedepunkte verschiedener Verbindungen des

(1) Zeitschr. Chem. Pharm. 1863, 497; Chem. Centr. 1864, 400; Bull. soc. chim. V, 594. — (2) In derselben Abhandl.

**Bleimethyl.** Methyls und Aethyls, daß bei den zusammengehörigen der Siedepunkt mit dem Eintreten von  $C_2H_2$  um je  $20^\circ$  oder auch mehr steige :

	Siedepunkt	Diff. der Zus.	Diff. der Siedep.
Trimethylarsin . . .	$120^\circ$	$3 C_2H_2$	$60^\circ = 3 \times 20^\circ$
Triäthylarsin . . .	$180^\circ$		
Trimethylphosphin . .	$40^{0,5}(\text{etw.})$	$3 C_2H_2$	$87^\circ = 3 \times 29^\circ$
Triäthylphosphin . .	$127^\circ$		
Zinndimethyldiäthyl .	$145^\circ$	$2 C_2H_2$	$36^\circ = 2 \times 18^\circ$
Zinnteträthyl . . .	$181^\circ$		
Mercurodimethyl . .	$95^\circ$	$2 C_2H_2$	$64^\circ = 2 \times 32^\circ$
Mercurodiäthyl . .	$159^\circ$		

Der von Cahours (1) für das Bleidimethyl beobachtete Siedepunkt von  $160^\circ$ , sowie der des Bleiäthyls von etwa  $200^\circ$  (Buckton) entsprechen nicht dieser Regelmäßigkeit, da die Siedepunktsdifferenz für  $C_2H_2$  (bei Annahme der Formeln  $PbMe_4$  und  $PbAe_4$ ) nur  $10^\circ$  beträgt. Butlerow fand nun den Siedepunkt des durch Einwirkung von Zinkmethyl auf Chlorblei erhaltenen Bleimethyls constant bei  $110^\circ$ ; die Differenz beträgt dann  $90^\circ = 4 \times 22^{0,5}$ . Das reine Bleimethyl verändert sich nicht bei der Destillation unter Luftzutritt; es riecht nicht nach Campher, sondern schwach himbeerartig und wird beim Erhitzen mit Chlorkohlensäureäther selbst auf  $200^\circ$  nur unvollkommen zersetzt. Die nach Gay-Lussac's Methode (2) ermittelte Dampfdichte ergab für die Temperaturen 115 bis  $130^\circ$  die Zahlen 9,52 bis 9,66; die Formel  $Pb(C_2H_3)_4$  (worin  $Pb = 207$ ) verlangt 9,25. Butlerow betrachtet hiernach das Blei als vieratomig und nennt die Methylverbindung *Bleitetramethyl*. Das spec. Gewicht des letzteren im flüssigen Zustande ist  $= 2,034$  bei  $0^\circ$ ; die Ausdehnung von 0 bis  $100^\circ$  ist sehr beträchtlich ( $= 0,4137$ ).

(1) Jahresber. f. 1861, 552. — (2) Bei einem Versuch, die Dampfdichte nach der Methode von Dumas bei  $130^\circ$  zu bestimmen, trat beim Zuschmelzen der Röhre eine heftige Explosion ein.

Bezüglich der im Jahresbericht f. 1862, 397 erwähnten Zinkäthyl Darstellungsmethode des Zinkäthyls geben R. Rieth und F. Beilstein (1) weiter an, daß man die dazu erforderliche Zink-Natrium-Legirung am besten erhalte, wenn man 4 Th. Zink in einem *eisernen* Tiegel bis zum lebhaften Destilliren erhitze und dann 1 Th. Natrium eintrage. Nach Beendigung der heftigen Einwirkung rührt man um und gießt die etwas abgekühlte Masse in einen mit Sand umgebenen hessischen Tiegel (2). Letzterer wird nach dem Erkalten zerschlagen, die Natriumschicht mit einem Messer von der Legirung abgelöst, diese dann zur Entfernung der letzten Spur Natriums in Wasser geworfen, getrocknet und im eisernen Mörser fein gepulvert. 1 Th. der Legirung wird dann (zweckmässig mit etwas Sand gemengt) in der angegebenen Weise mit 1 Th. Jodäthyl behandelt. Das Ende der Einwirkung erkennt man leicht daran, daß der Inhalt des Kolbens, in Folge der Bildung von krystallisirtem Zinkäthyl-Jodzink, fest wird. Um die Einwirkung des Zinkäthyls auf die Caoutchouc-Röhren zu verringern, werden diese etwas eingefettet und über ein Stück Glasrohr gezogen.

Rieth und Beilstein (3) haben auch das Verhalten des Zinkäthyls gegen mehrere Aldehyde und gegen Aceton untersucht. — Mit *Acetylaldehyd* verbindet sich das Zink-

(1) Ann. Ch. Pharm. CXXVI, 248; Götting. Anzeigen 1863, 34; Zeitschr. Chem. Pharm. 1863, 193; Chem. Centr. 1863, 878; J. pr. Chem. XC, 60; Bull. soc. chim. V, 242. — (2) Bei Darstellung einer natriumarmen Legirung beobachteten Rieth und Beilstein die Bildung von  $\frac{1}{2}$  bis 1 MM. großen scharf ausgebildeten Würfeln mit Winkeln von 90°. Diese Würfel enthielten 96 pC. Zink. Auch G. Rose (Jahresber. f. 1859, 196) beobachtete an kupferhaltigem Zink reguläre Krystallform. — (3) Ann. Ch. Pharm. CXXVI, 241; Zeitschr. Chem. Pharm. 1863, 196; J. pr. Chem. XC, 220; Chem. Centr. 1863, 849; Bull. soc. chim. V, 248. Die schon im Jahresber. f. 1862, 447 erwähnten Angaben über die Einwirkung von Zinkäthyl auf die Chlorüre des Kohlenstoffs und auf Chloroform finden sich auch in Zeitschr. Chem. Pharm. 1863, 192; Bull. soc. chim. V, 248.

**zinkäthyl.** äthyl bei gelindem Erwärmen nur langsam und ohne Gasentwicklung zu einer zähen Masse, welche sich mit Wasser unter Gasentwicklung erhitzt. Bei der Destillation geht dann Acetal über, dessen Bildung sich aus der Gleichung:  $2(C_4H_4O_2 + Zn, C_4H_6) + 2HO = C_{12}H_{14}O_4 + C_4H_6 + 2ZnO$  erklärt. — Mit *Valeraldehyd* entsteht unter denselben Umständen kein dem Acetal homologer Körper, sondern complicirtere, noch nicht näher untersuchte Verbindungen, welche unter Gasentwicklung durch Entziehung der Elemente des Wassers aus dem Aldehyd sich bilden. Uebergießt man das Product der Einwirkung von Zinkäthyl auf Valeraldehyd mit verdünnter Schwefelsäure, so scheidet sich ein ölartiger, zwischen 180 und 290° siedender Körper ab, von dem der bei 220 bis 250° übergehende Antheil identisch ist mit dem von Fittig (1) erhaltenen Product der Einwirkung des Kalks auf Valeraldehyd und für welches Rieth und Beilstein die Formel  $C_{20}H_{18}O_2$  annehmen. Seine Bildung erfolgt nach der Gleichung:  $2C_{10}H_{10}O_2 + Zn, C_4H_6 = C_{20}H_{18}O_2 + C_4H_6 + ZnHO_2$ . Das von Fittig beobachtete Zerfallen des Aldehyds durch Aetzkalk in Alkohol und Säure erklärt sich dann nach den Gleichungen:  $2C_{10}H_{10}O_2 + 2CaO = C_{20}H_{18}O_2 + 2CaHO_2$  und  $2C_{10}H_{10}O_2 + CaHO_2 = C_{10}H_9CaO_4 + C_{10}H_{13}O_2$ . — *Oenanthol* verhält sich ganz analog wie Valeraldehyd gegen Zinkäthyl. Es entsteht ein der Formel  $C_{22}H_{20}O_2$  entsprechender Körper von nicht constantem Siedepunkt. *Bittermandelöl* wird von Zinkäthyl sehr lebhaft zersetzt. *Aceton* verhält sich ebenfalls gegen Zinkäthyl wie gegen Kalk. Es entsteht dabei zwischen 110 und 300° siedendes Phoron,  $C_{18}H_{14}O_2$ , nach der Gleichung:  $3C_6H_6O_2 - 4HO = C_{18}H_{14}O_2$ . — *Bromäthyl* zerfällt mit Zinkäthyl nach der Gleichung:  $C_4H_4Br_2 + Zn, C_4H_6 = C_4H_4 + C_4H_5Br + ZnBr$ .

(1) Jahresber. f. 1860, 309.

C. Friedel und J. M. Crafts (1) haben, von der mehr und mehr sich befestigenden Ansicht ausgehend, daß das Atomgewicht des Siliciums durch  $\text{Si} = 28$ , das Chlorsilicium durch  $\text{SiCl}_4$  und der Kieselsäureäther Ebelmen's

Aethyl- und  
Aethylenver-  
bindungen.  
Siliciumäthyl  
und Aether  
der Kiesel-  
säure.

durch  $(\text{C}_4\text{H}_9)_4\overset{\text{Si}}{\text{O}}_8$  auszudrücken sei, mit Erfolg versucht, aus dem letzteren das entsprechende Mono- und Dichlorhydrin darzustellen. Bei halbstündigem Erhitzen von 3 Aeq. (44 Grm.) Kieselsäureäther (Siedepunkt  $165^\circ$ ) mit 1 Aeq. (43 Grm.) Chlorsilicium auf 150 bis  $160^\circ$  in zugeschmolzener Röhre erhält man ein Product, das zum größeren Theil zwischen  $153$  und  $158^\circ$  überdestillirt und von welchem die bei  $155$  bis  $157^\circ$  gesammelte Portion der Formel  $(\text{C}_4\text{H}_9)_3\overset{\text{Si}}{\underset{\text{Cl}}{\text{O}}}_8$ , also dem Monochlorkieselsäureäther

(oder dem Monochlorhydrin des Kieselsäureäthers) entspricht. Derselbe entsteht auch durch Erhitzen von Chloracetyl und Kieselsäureäther neben essigs. Aethyl, oder durch Destillation von Phosphorsuperchlorid mit Kieselsäureäther neben etwas Phosphoroxychlorid und anderen flüchtigeren Phosphorverbindungen; bei Ueberschuß an Phosphorsuperchlorid bildet sich wahrscheinlich *Dichlorkieselsäureäther*,  $(\text{C}_4\text{H}_9)_2\overset{\text{Si}}{\underset{\text{Cl}_2}{\text{O}}}_4$ , dessen Anwesenheit auch in

dem bei  $151$  bis  $153^\circ$  siedenden Product der Einwirkung des Chlorsiliciums auf Kieselsäureäther vermuthet wird. Der *Monochlorkieselsäureäther* entsteht nach der Gleichung:  $3[\text{Si}(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{O}_8] + \text{SiCl}_4 = 4[\text{Si}(\text{C}_4\text{H}_9)_3\text{ClO}_8]$ . Er ist ein klares, an der Luft nicht rauchendes Liquidum, welches sich mit Wasser in Salzsäure und Kieselsäure, mit Alko-

(1) Ausführl. Bull. soc. chim. V, 174, 238; im Ausz. Compt. rend. LVI, 590; Instit. 1863, 99; Zeitschr. Chem. Pharm. 1863, 285; Ann. Ch. Pharm. CXXVII, 28; Chem. Centr. 1863, 817; J. pr. Chem. XCI, 371.

Siliciumäthyl  
und Aether  
der Kieselsäure.

hol in Kieselsäureäther umgesetzt. Die Dampfdichte ist = 6,87 (gef. 7,05). Destillirt man 1 Aeq. Monochlorkieselsäureäther mit 1 Aeq. Amylalkohol, so erhält man neben Salzsäure eine zwischen 205 und 230° siedende Flüssigkeit,

deren Zusammensetzung der Formel  $(\text{C}_4\text{H}_5)_3 \left\{ \begin{smallmatrix} \text{Si} \\ \text{C}_{10}\text{H}_{11} \end{smallmatrix} \right\} \text{O}_8$ , also dem

*Kieselsäureäthylamyläther* entspricht. Er siedet bei 216 bis 225° und wird durch Ammoniak schwieriger zersetzt als der Kieselsäureäther. Aus größeren Mengen Kieselsäureäther läßt sich durch fractionirte Destillation ein bei 230 bis 240° siedendes Product isoliren, dessen Zusammen-

setzung mit der Formel  $(\text{C}_4\text{H}_5)_6 \left\{ \begin{smallmatrix} 2 \text{Si} \\ \text{H}_6 \end{smallmatrix} \right\} \text{O}_{14}$  (Dampfdichte 11,7;

gef. 13,5) dem Kieselsäurehydrat  $\left\{ \begin{smallmatrix} 2 \text{Si} \\ \text{H}_6 \end{smallmatrix} \right\} \text{O}_{14}$  entspräche. —

Auf Zinkäthyl wirkt das Chlorsilicium bei gewöhnlicher Temperatur nicht ein, erhitzt man aber beide in einem Verhältniß, daß auf 1 Aeq. Chlor 1 Aeq. Zink vorhanden ist, 3 Stunden auf 160°, so entwickelt sich beim Oeffnen des Rohrs eine beträchtliche Menge eines mit kaum leuchtender Flamme brennenden Kohlenwasserstoffs, während die rückständige Masse, neben Chlorzink, metallischem Zink, Chlorsilicium und einem flüchtigen Kohlenwasserstoff eine bei 150 bis 155° siedende Flüssigkeit enthält, welche nichts anderes als *Siliciumäthyl*,  $\text{Si}(\text{C}_4\text{H}_5)_4$  (Dampfdichte 4,99; gef. 5,13) ist. Dasselbe siedet im reinen Zustande bei 152 bis 154°, ist leichter als Wasser, brennt mit leuchtender Flamme unter Ausstossung eines weissen Rauchs von Kieselsäure und wird von Kali oder Salpetersäure nicht angegriffen.

Jodäthyl.

Zur Darstellung von Jodäthyl empfehlen R. Rieth und F. Beilstein (1) folgende Verhältnisse, welche da-

(1) Ann. Ch. Pharm. CXXVI, 250; J. pr. Chem. XC, 61; Bull. soc. chim. V, 468.

von ausgehen, daß Jod und Phosphor nach der Gleichung  $5\text{J} + \text{P} + 5\text{C}_4\text{H}_9\text{O}_2 = 5\text{C}_4\text{H}_9\text{J} + \text{PH}_3\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O}_2$  auf Alkohol einwirken. Man übergießt in einer mit einem Kühler verbundenen Retorte 10 Th. rothen Phosphor mit 50 Th. Alkohol von 90 pC. (0,83 spec. Gew.) und trägt in Portionen 100 Th. trockenes Jod ein. Nach 24stündigem Stehen an einem kühlen Ort destillirt man das Jodäthyl ab. Durch wenig Natronlauge wird aus dem Destillat etwa noch gelöstes Jodäthyl ausgefällt und dasselbe zugleich entfärbt. Bei dem von Personne (1) angegebenen Verhältniß ist die Menge des Alkohols und des Phosphors zu groß.

Nach S. Feldhaus (2) erhält man das salpetrigs. Aethyl leicht in größerer Menge, wenn man zu einem Gemisch von Schwefelsäure und Alkohol eine Lösung des (nach S. 178 dargestellten) salpetrigs. Kalis zufließen läßt oder auch das geschmolzene Salz in nußgroßen Stücken zusetzt. Das sogleich sich bildende salpetrigs. Aethyl entweicht ohne Anwendung von Wärme und wird in einer stark erkälteten Vorlage verdichtet. 1 Liter Salzlösung (205 Grm. salpetrige Säure enthaltend) lieferte mit  $\frac{1}{2}$  Liter Alkohol gemischt beim langsamen Zufließen zu einer Mischung von 750 Grm. Schwefelsäure, 1 Liter Wasser und  $\frac{1}{2}$  Liter Alkohol 336 (statt 404) Grm. salpetrigs. Aethyl. Aus 500 Grm. geschmolzenem (68 pC. salpetrigs. Kali enthaltendem) Salz wurden durch Uebergießen mit 1 Liter 45procentigem Alkohol und allmäliges Zufließen eines Gemenges von 500 Grm. Schwefelsäure, 500 Grm. Alkohol und 500 Grm. Wasser 235 (statt 300) Grm. des Aethers erhalten. Einen Gehalt an salpetriger Säure oder Untersalpetersäure entfernt man durch Schütteln des Products mit trockenem kohlens. Kali.

Salpetrigs.  
Aethyl.

(1) Jahresber. f. 1861, 607. — (2) Ann. Ch. Pharm. CXXVI, 71; Zeitschr. Chem. Pharm. 1863, 270; J. pr. Chem. XC, 185; Chem. Centr. 1863, 767; Bull. soc. chim. V, 468.



Salpeters.  
Aethyl.

Das beste Verfahren zur Darstellung des salpeters. Aethyls ist nach W. Heintz (1) das folgende: Man mischt 80 Grm. salzsäurefreie Salpetersäure von dem spec. Gew. 1,4 (welche vorher mit einer kleinen Menge aus Harn bereitetem salpeters. Harnstoff erhitzt wurde und wieder erkaltet ist) zu 60 Grm. Alkohol von dem spec. Gew. 0,81, fügt dann 15 Grm. salpeters. Harnstoff hinzu und destillirt die Mischung unmittelbar so weit ab, daß etwa der achte Theil in der Retorte bleibt. Der erhaltene Aether ist durch Destillation im Wasserbade (wegen leicht eintretender Explosion nicht im Sandbade) zu reinigen.

Schwefel-  
Aethyl.

Einfach-Schwefeläthyl,  $(C_4H_5)_2S_2$ , löst sich nach einer vorläufigen Notiz von A. v. Oefele (2) in rauchender Salpetersäure unter Entwicklung rother Dämpfe und ohne Bildung von Schwefelsäure. Die saure Lösung erstarrt beim Verdunsten zu *Diäthylsulfon*,  $(C_4H_5)_2S_2O_4$ , welches aus heißem Wasser oder Alkohol in langen dünnen Tafeln krystallisirt, bei  $70^\circ$  schmilzt, bei  $248^\circ$  siedet und durch Wasserstoff im Entstehungsmoment wieder zu Schwefeläthyl reducirt wird. In Salpetersäure von 1,2 spec. Gew. löst sich das Schwefeläthyl ohne erhebliche Gasentwicklung zu einer sauren nicht krystallisirbaren Flüssigkeit, welche durch rothes Blutlaugensalz und freies Alkali, durch chroms. Kali so wie durch Eisenchlorid in mehrere krystallisirbare Verbindungen übergeht, deren Zusammensetzung noch zu ermitteln ist. Nach einer weiteren Mittheilung (3) desselben Chemikers verbindet sich das Einfach-Schwefeläthyl direct mit Jodäthyl zu einer leicht in Wasser und Alkohol löslichen krystallisirbaren Verbindung, dem *Triäthylsulphyliodür*,  $(C_4H_5)_3S_2J$ . Durch Fällung mit salpeters. Silber entsteht hieraus salpeters. *Triäthylsulphyl* und durch Digestion mit Silberoxyd *Triäthylsulphyloxydhydrat*,

(1) In der S. 408 angef. Abhandl. — (2) Ann. Ch. Pharm. CXXVII, 370; Chem. Centr. 1864, 127; Bull. soc. chim. VI, 187. — (3) Chem. Soc. J. [2] II, 106; Zeitschr. Chem. Pharm. 1864, 290.

$(C_4H_5)_3S_2O$ , HO, als nicht flüchtige, stark alkalisch reagierende Base, deren Platinsalz  $(C_4H_5)_3S_2Cl$ ,  $PtCl_2$ , in langen Prismen krystallisirt.

Nach M. Berend (1) erstarrt Sulfokohlensäure-Aethyläther,  $\left. \begin{matrix} C_2S_2 \\ (C_4H_5)_2 \end{matrix} \right\} S_4$ , mit Brom ohne Bildung von Bromwasserstoff zu einer rothen Verbindung, welche sich in überschüssigem Brom löst und daraus bei langsamer Verdunstung in grossen sechseitigen Prismen krystallisirt. An der Luft zerfällt dieselbe unter Entwicklung von Bromwasserstoff, während der ursprüngliche Aether sich regenerirt. Auch die von Cahours (2) mittelst sulfokohlens. Methyl und Brom erhaltene und ganz ähnliche Eigenschaften besitzende Verbindung ist kein Substitutionsproduct, sofern bei ihrer Bildung ebenfalls kein Bromwasserstoff auftritt. Bei der Analyse der Aethylverbindung erhielt Berend Zahlen, welche ebensowohl der Formel  $C_{10}H_{10}S_6Br_2$  als der Formel  $C_{10}H_8Br_2S_6$  entsprechen. Die beiden Bromverbindungen werden durch Wasser unter Bildung von Bromwasserstoff zersetzt; Kali entzieht einfach das Brom, indem der ursprüngliche Aether wieder entsteht. Auch concentrirte Salpeter- und Schwefelsäure scheiden Brom ab. In Aether, Benzol und besonders in Schwefelkohlenstoff sind dieselben löslich; die schönsten Krystalle setzen sich aus der Lösung in Brom ab. Durch Behandlung von sulfokohlens. Amyl,  $\left. \begin{matrix} C_2S_2 \\ (C_{10}H_{11})_2 \end{matrix} \right\} S_4$  mit Jod bildet sich ein grünlänzender, in sechseitigen Nadeln krystallisirter Körper, der wie die entsprechenden Bromverbindungen ein Product der directen Addition des Jods ist.

J. Tüttscheff (3) hat das benzoës. Aethylmercaptan, Benzoës.  
Aethyl-  
mercaptan.

(1) Ann. Ch. Pharm. CXXVIII, 333; im Ausz. Zeitschr. Chem. Pharm. 1864, 114; Bull. soc. chim. VI, 186. — (2) L. Gmelin's Handb. d. Chem. (4. Aufl.), IV, 247. — (3) N. Petersb. Acad. Bull. V, 895.

$\left. \begin{matrix} \text{C}_4\text{H}_5 \\ \text{C}_{14}\text{H}_5\text{O}_3 \end{matrix} \right\} \text{S}_2$ , durch Einwirkung von Chlorbenzoyl auf Blei- oder Natriummercaptid (in letzterem Fall bei Gegenwart von Aether, zur Mäßigung der Reaction) dargestellt. Das durch Waschen mit alkalischem und reinem Wasser gereinigte Product ist ein schweres, gelbliches, dem Mercaptan ähnlich riechendes Oel. Es siedet bei  $242^\circ$ , verwandelt sich mit Salpetersäure, Königswasser oder Salzsäure und chlors. Kali in eine krystallinische Substanz und wird durch alkoholische (nicht durch wässrige) Kalilösung in Mercaptan und benzoës. Kali zersetzt.

Dreibasischer  
Ameisen-  
äther.

H. Basselt (1) bereitet den von Kay (2) beschriebenen s. g. dreibasischen Ameisenäther,  $\text{C}_2\text{H}(\text{C}_4\text{H}_5\text{O}_2)_3$  oder  $\left. \begin{matrix} \text{C}_2\text{H}''' \\ (\text{C}_4\text{H}_5)_3 \end{matrix} \right\} \text{O}_6$ , durch Erwärmen einer Mischung von 18 Th. absolutem Alkohol und 3 Th. Chloroform mit  $1\frac{1}{2}$  Th. Natrium, welches in kleinen Portionen eingetragen wird. Nach dem Abdestilliren des Alkohols wird der Rückstand mit Wasser behandelt, das aufschwimmende Oel mit Chlorcalcium getrocknet und rectificirt. Erhitzt man dasselbe in dem durch die Gleichung  $3\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{O}_6 + 2\text{Bo}_2\text{O}_6 = \text{Bo}_4(\text{C}_4\text{H}_5)_2\text{O}_8 + 2\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}_2 + 3[\text{C}_2\text{H}(\text{C}_4\text{H}_5)\text{O}_4]$  angedeuteten Verhältniß mit wasserfreier Borsäure 6 Stunden auf  $100^\circ$ , destillirt dann bis zu  $200^\circ$ , so bleibt dibors. Aethyl im Rückstand, während Aether und ameisens. Aethyl übergehen. Für die Einwirkung des Essigsäureanhydrids bei  $150^\circ$  giebt Basselt die Gleichung:  $\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{O}_6 + \text{C}_8\text{H}_8\text{O}_6 = \text{C}_2\text{H}(\text{C}_4\text{H}_5)\text{O}_4 + 2[\text{C}_4\text{H}_3(\text{C}_4\text{H}_5)\text{O}_4]$ ; und für die des Jodphosphors bei Gegenwart von etwas Wasser, wo äthylphosphorige Säure im Rückstand bleibe, die Gleichung:  $2\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{O}_6 + \text{PJ}_3 + 2\text{HO} = (\text{C}_4\text{H}_5)_2\text{H}_2\text{PO}_6 + 3\text{C}_4\text{H}_5\text{J} + 2[\text{C}_2\text{H}(\text{C}_4\text{H}_5)\text{O}_4]$ .

(1) Chem. News VII, 158; Zeitschr. Chem. Pharm. 1868, 238; Chem. Centr. 1868, 911. — (2) Jahresber. f. 1854, 550.

M. Simpson (1) hat, im Anschluß an seine frühere Mittheilung (2), gefunden, daß das Chlorjodäthylen,  $C_4H_4JCl$ , leicht in größerer Menge durch directe Einwirkung von Aethylen auf Chlorjod erhalten werden kann. Man leitet das Gas durch die wässerige Lösung des Chlorjods, wäscht das ausgeschiedene röthliche Oel mit verdünntem Kali und rectificirt. Die bei etwa  $145^\circ$  übergehende Portion ist die reine Verbindung. Das spec. Gew. des Chlorjodäthylens ist 2,151 bei  $0^\circ$ . Es zerfällt mit alkoholischer Kalilösung erhitzt in Jodkalium und in ein mit grüner Flamme brennendes Gas, wahrscheinlich  $C_4H_3Cl$ . Simpson betrachtet demnach das Chlorjodäthylen als  $C_4H_3Cl, HJ$ .

Chlorjod-  
Aethylen.

Nach einer vorläufigen Mittheilung von A. Mitscherlich (3) entstehen durch Einwirkung von Chlor auf Glycol chlorhaltige, zwischen  $108$  und  $200^\circ$  siedende, und chlorfreie, über  $200^\circ$  übergehende Verbindungen. Von den chlorfreien ist die eine krystallisirbar, bei  $39^\circ$  schmelzbar und gegen  $200^\circ$  siedend; die andere öartige siedet bei  $240^\circ$ , wird bei  $-5^\circ$  noch nicht fest und entspricht der Formel  $C_{12}H_{12}O_8$ .

Glycol.

A. Wurtz (4) hat die ausführliche Abhandlung über das Aethylenoxyd und die Polyäthylenalkohole veröffentlicht. Nach vorläufigen und unvollständigen Notizen wurden diese Verbindungen schon in früheren Jahresberichten (5) erwähnt. In Folge neu hinzugekommener Thatsachen

Aethylen-  
oxyd und  
Polyäthylen-  
alkohole.

(1) Lond. R. Soc. Proc. XII, 278; Ann. Ch. Pharm. CXXVII, 372; Ann. ch. phys. [3] LXVIII, 219; Bull. soc. chim. V, 500; Chem. Centr. 1864, 159. — (2) Jahresber. f. 1862, 421. — (3) Compt. rend. LVI, 188; Instit. 1863, 36; Bull. soc. chim. V, 140; Zeitschr. Chem. Pharm. 1868, 146; J. pr. Chem. LXXXVIII, 447. — (4) Ann. ch. phys. [3] LXIX, 317. — (5) Aethylenoxyd: Jahresber. f. 1859, 491; Verbindungen mit Säuren, Polyäthylenalkohole und Diglycolsäure: Jahresber. f. 1860, 441, 445. Die im Jahresber. f. 1862, 422 erwähnte Vorlesung über das Aethylenoxyd als Verbindungsglied zwischen organischer Chemie und Mineralchemie findet sich auch Ann. ch. phys. [3] LXIX, 355.

Aethylen-  
oxyd und  
Polyäthylen-  
alkohole.

erscheint eine zusammenhängende Berichterstattung zweckmäßig. — Zur Darstellung des Aethylenoxyds sättigt man Glycol in der Kälte vollständig mit salzs. Gas und destillirt dann die Flüssigkeit. Der zwischen 105 und 140° übergehende Antheil — einfach-salzs. Glycoläther — wird (sammt dem durch kohlen-s. Kali aus dem wässerigen Destillat abgeschiedenen) in einem Ballon nach und nach durch ein Sicherheitsrohr mit concentrirtem Aetzkali versetzt, das zuletzt unter Anwendung von Wärme sich entwickelnde Aethylenoxyd durch geschmolzenes Chlorcalcium getrocknet und in einer Kältemischung verdichtet. Das spec. Gew. des Aethylenoxyds ist bei 0° = 0,8945 (vgl. S. 304); sein Ausdehnungscoefficient ist zwischen 0° und 13° beträchtlich, der Siedepunkt liegt unter dem Druck von 0,7465 M. bei 13°,5. Es mischt sich mit Wasser in allen Verhältnissen; bei 0° erstarrt das Gemenge zu einer, wahrscheinlich aus einem Hydrat bestehenden Krystallmasse. Die wässerige Lösung reducirt salpeters. Silber, jedoch schwieriger als Aldehyd; in Berührung mit Platinschwarz wird sie stark sauer unter Bildung von Glycolsäure:  $C_4H_4O_2 + O_4 = C_4H_4O_6$ . Uebergießt man gut abgekühltes Natriumamalgam mit einer wässerigen Lösung von Aethylenoxyd, so verwandelt sich letzteres in Alkohol:  $C_4H_4O_2 + H_2 = C_4H_6O_2$ . Brom und Aethylenoxyd lassen sich bei guter Abkühlung ohne unmittelbare Einwirkung vermischen und verwandeln sich dann bis zum folgenden Tag in eine mit dicker rother Mutterlauge durchtränkte Krystallmasse. Ueberläßt man das Gemenge in verschlossenen Röhren sich selbst, so tritt zuweilen in Folge der heftigen Einwirkung Explosion ein. Am reichlichsten bilden sich die Krystalle beim Vermischen von 1 Mol. Aethylenoxyd mit 1 At. Brom. Nach dem Abtropfen der Mutterlauge werden sie zwischen porösen Thonplatten getrocknet. Es sind rubinrothe oder orangegelbe Prismen, welche bei 65° schmelzen, beim Erkalten wieder krystallinisch erstarren und gegen 95° sieden. Der orangefarbene

Dampf condensirt sich wieder zu der ursprünglichen Verbindung. Gegen Ende der Destillation, bei 110°, bleibt ein dickes Liquidum, wahrscheinlich ein Zersetzungs- oder Substitutionsproduct. Die Krystalle selbst stoßen schon bei gewöhnlicher Temperatur Dämpfe aus und sublimiren beim Aufbewahren von einer Stelle an die andere. Sie lösen sich nicht in Wasser, aber in Alkohol und Aether und entsprechen der Formel  $2(C_4H_4O_2), Br_2$ . Durch Schwefelwasserstoff oder Quecksilber läßt sich das Brom leicht entziehen. Ueberläßt man in einem Glasgefäß die Bromverbindung in Berührung mit Quecksilber 24 Stunden sich selbst, so bildet sich Bromquecksilber, welches von einer durch Destillation abscheidbaren Flüssigkeit durchtränkt ist. Wurtz bezeichnet diese letztere als

Aethylen-  
oxyd und  
Polyäthylen-  
alkohole.

*Dioxyäthylen*,  $C_8H_8O_4 = \left\{ \begin{matrix} C_4H_4O_2 \\ C_4H_4O_2 \end{matrix} \right.$ . Sie ist farblos, riecht nur schwach aber angenehm, erstarrt in der Kälte zu einer bei  $+9^\circ$  schmelzbaren Krystallmasse, siedet bei  $102^\circ$  und hat bei  $0^\circ$  das spec. Gew. 1,0482. Die Dampfdichte ist = 3,047 (gef. 2,99). In einem Strom von Schwefelwasserstoff schmelzen die rothen Krystalle unter Bildung von Bromwasserstoff und Dioxyäthylen und unter Abscheidung von Schwefel. Das Dioxyäthylen verbindet sich nicht mit Ammoniak und nur schwierig mit Essigsäure; auch bei 6tägigem Erhitzen beider auf  $120^\circ$  bilden sich nur wenige Tropfen einer über  $140^\circ$  siedenden, mit Kali essigs. Salz bildenden Flüssigkeit. Das Dioxyäthylen ist möglicherweise der Aether oder das Anhydrid des Diäthylenalkohols; es bleibt noch darzuthun, ob es mit dem von Lourenço (1) durch Einwirkung von Bromäthylen auf Glycol erhaltenen Glycoläther (Diäthylen-Anhydrid) identisch ist oder nicht. Die bei der Einwirkung des Broms auf Aethylenoxyd sich bildende rothe Flüssigkeit zersetzt sich bei der Destillation unter Entwicklung von

(1) Jahresber. f. 1859, 492; f. 1860, 443.

Aethylen-  
oxyd und  
Polyäthylen-  
alkohole.

Bromwasserstoff und unter Erhöhung des Siedepunkts; der bei Behandlung derselben mit verdünntem Kali unlöslich bleibende Antheil hat die Zusammensetzung des gebromten Aethylenoxyds,  $C_4H_3BrO_2$ . Beim Erhitzen des letzteren mit concentrirter Kalilauge bildet sich Bromkalium und ein in absolutem Alkohol löslicher syrupartiger Körper, der neben essigs. Kali eine gummiartige Substanz enthält, welche beim Erhitzen den Geruch nach verbranntem Zucker verbreitet, mit Salpetersäure Oxalsäure liefert, aber Kupferoxyd in alkalischer Lösung nicht reducirt. Ihre Zusammensetzung ist nicht mit Sicherheit ermittelt. — Erhitzt man gleiche Vol. Aethylenoxyd und Wasser in verschlossenen Gefäßen einige Tage auf  $100^\circ$  und destillirt nun die süße schmeckende Flüssigkeit, so geht zuerst Wasser, dann bei  $195$  bis  $200^\circ$  Glycol,  $C_4H_6O_4$ , bei  $250^\circ$  Diäthylenalkohol (1) und gegen  $300^\circ$  Triäthylenalkohol (letzterer in geringerer Menge) über. Es ergibt sich hieraus, daß das Aethylenoxyd das Anhydrid des Glycols ist; es verhält sich zum Glycol, wie das Lactid zur Milchsäure. Die genannten Alkohole entstehen durch Vereinigung von 1, 2 oder 3 Mol. Aethylenoxyd mit 1 Mol. Wasser. Den Diäthylenalkohol,  $(C_4H_4)_2\{O_6$ , erhält man am bequemsten durch 15tägiges Erhitzen von wasserfreiem Glycol mit dem halben Vol. Aethylenoxyd auf  $100^\circ$  in einem starken Glas. Bei der fractionirten Destillation des Products geht anfangs Aethylenoxyd, gegen  $200^\circ$  das überschüssige Glycol, zwischen  $245$  und  $255^\circ$  Diäthylenalkohol und zwischen  $285$  und  $295^\circ$  Triäthylenalkohol über. Der über  $300^\circ$  siedende dickflüssige Antheil enthält wahrscheinlich weitere Polyäthylenalkohole. Der Diäthylenalkohol ist ein dickes, in Wasser und in Alkohol in allen Verhältnissen lösliches Liquidum. Von wasserfreiem Aether

(1) Von Lourenço (Jahresber. f. 1859, 492) zuerst durch Einwirkung von Bromäthylen auf Glycol erhalten.

erfordert es etwa 10 Vol. zur Lösung. Das spec. Gew. ist bei  $0^\circ = 1,132$ ; der Siedepunkt liegt nahe bei  $250^\circ$ . Der Geschmack ist nur anfangs süßlich, später etwas bitter. Beim mehrtägigen Erhitzen des Diäthylenalkohols mit concentrirter Jodwasserstoffsäure bilden sich nach der Gleichung :  $(C_4H_4)_2H_2, O_6 + 4HJ = 2C_4H_4J_2 + 3H_2O_2$  Krystalle von Jodäthylen. Mit Aethylenoxyd erhitzt geht der Diäthylenalkohol (wie das Glycol) in Polyäthylenalkohole von höherer Condensation über. Der wie oben angegeben durch fractionirte Destillation abgeschiedene *Triäthylenalkohol*,  $(C_4H_4)_3 \left\{ \begin{smallmatrix} O_8 \\ H_2 \end{smallmatrix} \right.$ , ist ebenfalls eine farblose dicke, mit Wasser und Alkohol nach allen Verhältnissen mischbare, in Aether schwerer lösliche Flüssigkeit von dem spec. Gew. 1,138 und dem Siedepunkt gegen  $290^\circ$ . Bei  $350^\circ$  tritt theilweise Zersetzung ein. Der *Teträthylenalkohol*,  $(C_4H_4)_4 \left\{ \begin{smallmatrix} O_{10} \\ H_2 \end{smallmatrix} \right.$ , ist eine farblose, klebrige, nur im leeren Raum destillirbare Flüssigkeit. Er wurde nur in geringer Menge durch Zersetzung des essigs. Teträthylens mit Baryt erhalten. — Erhitzt man überschüssiges Aethylenoxyd mit Eisessig in verschlossenen Gefäßen auf  $100^\circ$ , so bilden sich die nachstehenden Aetherarten, aus welchen durch Behandlung mit Baryt die entsprechenden Alkohole gewonnen werden können (1) :

Einfach-essigs.	Zweifach-essigs.	Einfach-essigs.	Zweifach-essigs.	Zweifach-essigs.
Diäthylen	Diäthylen	Triäthylen	Triäthylen	Teträthylen
$(C_4H_4)_2 \left\{ \begin{smallmatrix} O_6 \\ C_4H_5O_2, H \end{smallmatrix} \right.$	$(C_4H_4)_2 \left\{ \begin{smallmatrix} O_6 \\ (C_4H_5O_2)_2 \end{smallmatrix} \right.$	$(C_4H_4)_3 \left\{ \begin{smallmatrix} O_8 \\ C_4H_5O_2, H \end{smallmatrix} \right.$	$(C_4H_4)_3 \left\{ \begin{smallmatrix} O_8 \\ (C_4H_5O_2)_2 \end{smallmatrix} \right.$	$(C_4H_4)_4 \left\{ \begin{smallmatrix} O_{10} \\ (C_4H_5O_2)_2 \end{smallmatrix} \right.$
Siedep. $245-255^\circ$ .		Siedep. gegen $300^\circ$ .		Siedep. über $320^\circ$ .

Das zweifach-essigs. Diäthylen entsteht auch durch directe Vereinigung von Essigsäureanhydrid mit Aethylenoxyd bei  $100^\circ$ , das essigs. Di- und Triäthylen durch längeres Erhitzen von essigs. Aethylen mit Aethylenoxyd. — Gasförmige oder wässrige Salzsäure verbindet sich unter

(1) Vgl. auch Jahresber. f. 1860, 442.



Wärmeentwicklung mit Aethylenoxyd unter Bildung von chlorwasserstoffs. Glycoläther,  $C_4H_5ClO_2$  (Siedepunkt  $128^\circ$ ) und chlorwasserstoffs. Diäthylenäther,  $C_8H_9ClO_4$  (Siedepunkt  $190$  bis  $200^\circ$ ). Bei 8 tägigem Erhitzen von Aethylenoxyd mit chlorwasserstoffs. Glycoläther auf  $100^\circ$  (besser auf  $140^\circ$ ) verbinden sich beide theilweise zu chlorwasserstoffs. Diäthylenäther, dem auch analoge Verbindungen der verdichteteren Alkohole beigemengt sind. Erhitzt man gleiche Mol. Aethylenoxyd und Bromäthylen 8 Tage lang in starken Glasröhren auf  $150^\circ$ , so verwandelt sich nur der kleinste Theil beider in eine über  $200^\circ$  siedende Flüssigkeit, deren Zusammensetzung annähernd der Formel  $2 C_4H_4O_2 + C_4H_4Br_2$  entspricht. — Ueber die Oxydationsproducte der Polyäthylenalkohole vgl. Diglycolsäure S. 362.

Aethylen-  
oxychlorid.

L. Carius (1) hat Näheres über die schon im Jahresbericht f. 1862, 424 erwähnte Bildung des Aethylenoxychlorids aus Aethylen und unterchloriger Säure mitgetheilt. Diese Säure verbindet sich als Hydrat,  $ClHO_2$ , nicht nur mit Kohlenwasserstoffen, sondern auch mit anderen organischen Substanzen, wie z. B. Säuren (vgl. Citraconsäure S. 385). Unterchlorigs. Salze dagegen wirken in alkalischer Lösung kaum auf Aethylen oder seine Homologen ein. Bringt man in Flaschen mit eingeriebenen Stöpseln Aethylengas mit so viel einer wässerigen 2- bis 3procentigen (gleichzeitig Quecksilberoxychlorid und überschüssiges Quecksilberoxyd enthaltenden) Lösung von unterchloriger Säure (2) in Berührung, so verschwinden beide allmählig

(1) In der S. 385 angef. Abhandl. — (2) Eine solche Lösung erhält man durch Schütteln von möglichst luftfreiem Chlor mit in wenig Wasser vertheiltem, vorher auf  $300^\circ$  erhitzt gewesenem Quecksilberoxyd (15 Grm. auf je 1 Liter Chlorgas) an einem dunklen Orte in mit Glasstöpseln versehenen, nicht über 1 Liter fassenden Flaschen. Bei größeren Mengen mißlingt der Versuch durch Bildung von chlors. Quecksilber. Reine unterchlorige Säure ist für obige Zwecke nicht verwendbar, da sie auch in sehr verdünnter Lösung leicht Chlor entwickelt. Man vermischt deshalb die wie angegeben erhaltene Lösung noch mit einer kleinen Menge gefällten, vorher auf  $300^\circ$  erhitzten Quecksilberoxyds.

bei öfterem Schütteln im Dunkeln unter Bildung von <sup>Aethylen-</sup><sub>oxychlorid.</sub> Aethylenoxychlorid  $\text{C}_2\text{H}_4\text{OCl}_2$  (Carius bezeichnet dasselbe mit der Formel  $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2\text{O}$ , H als Aethylenchlorhydrat) und Spuren von Aethylenchlorür. Die abfiltrirte Lösung wird destillirt (bis eine Probe des Destillats beim Sättigen mit Chlornatrium sich nicht mehr trübt), dem Destillat durch wiederholtes Schütteln mit Aether das Aethylenoxychlorid entzogen und nach dem Verjagen des Aethers der Rückstand destillirt. Die so gewonnene Verbindung ist identisch in allen ihren Eigenschaften mit der aus Aethylenalkohol dargestellten. Sie mischt sich mit Wasser, schmeckt süß, wird durch Salze aus der Lösung abgeschieden, siedet bei  $128^\circ$  und destillirt sehr leicht mit Wasser über. Durch Kali wird sie in Chlorkalium und Aethylenoxyd zersetzt. — Wasserstoffsuperoxyd wirkt nur in ganz concentrirtem Zustande und auch da nur langsam auf Aethylen ein. Bei Gegenwart von freier Salzsäure (zur Verhütung der zu raschen Zersetzung des Superoxyds) entsteht Aethylenchlorür und Aethylenoxychlorid, letzteres wohl durch Einwirkung der Salzsäure auf schon gebildeten Aethylenalkohol.

J. M. Crafts (1) hat mit dem amorphen Niederschlag, welcher beim Vermischen von Bromäthylen mit einer überschüssigen alkoholischen Lösung von Schwefelkalium entsteht und der beim Erhitzen für sich oder mit Aether größtentheils in Schwefeläthylen verwandelt wird, einige weitere Versuche angestellt. Dieser Niederschlag ist nicht (wie Husemann annahm) amorphes Schwefeläthylen, denn er enthält eine beträchtliche, obwohl nach dem Verhältniß des angewendeten Bromäthylens und Schwefelkaliums wechselnde Menge von Brom oder einer

<sup>Aethylen-</sup><sub>sulfür.</sub>

(1) Ann. Ch. Pharm. CXXVIII, 220; Zeitschr. Chem. Pharm. 1863, 585; Chem. Centr. 1864, 349; Bull. soc. chim. V, 389.

Aethylen-  
sulfür.

nicht trennbaren Bromverbindung. Er ist in Alkohol, Aether und Schwefelkohlenstoff fast unlöslich, giebt aber beim Kochen damit eine kleine Menge einer krystallinischen Substanz ab und wird bei mehrtägigem Erhitzen mit Aether oder Schwefelkohlenstoff auf 150 bis 160° größtentheils in das krystallisirte Schwefeläthylen (Husemann's Diäthylensulfür) (1) umgewandelt. Erhitzt man den gut getrockneten Niederschlag im Luft- oder Kohlen säurestrom, so sublimirt schon unter 160° krystallisirtes Schwefeläthylen, indem Anfangs wenig, dann bei 195 bis 205° eine reichliche Menge Bromwasserstoff entweicht. Neben dem krystallisirten Product und Bromwasserstoff bildet sich nur wenig eines gelben Oels, eine Spur Schwefelwasserstoff und ein kohligter Rückstand. Die Lösung des Niederschlags in Salpetersäure enthält kein Diäthylensulfoxyd. Der beim Vermischen von Chloräthylen mit Schwefelkalium in alkoholischer Lösung erst nach langem Stehen an der Luft sich bildende Niederschlag ist (chlorfreies) Schwefeläthylen von der empirischen Formel  $C_4H_4S_2$ . Es ist nicht unzersetzt destillirbar und läßt sich nicht in das krystallisirte Schwefeläthylen umwandeln.

Kohlen-  
wasserstoffe  
aus Zinkäthyl  
und Jodallyl.

A. Wurtz (2) hat Näheres über die Kohlenwasserstoffe mitgetheilt, welche sich bei der (schon im Jahresbericht f. 1862, 407 erwähnten) Einwirkung von 1 Mol. Zinkäthyl auf 2 Mol. Jodallyl bilden. Diese Kohlenwasserstoffe sind folgende :

Aethylen	Propylen	Amylen	Amylwasserstoff	Allyl	Diamylen
$C_4H_4$	$C_6H_6$	$C_{10}H_{10}$	$C_{10}H_{12}$	$C_{12}H_{10}$	$C_{20}H_{20}$

Aethylen und Propylen (als Bromverbindungen analy-

(1) Jahresber. f. 1862, 480. Die hier citirte Abhandl. Husemann's findet sich auch im Ausz. J. pr. Chem. XC, 222; Chem. Centr. 1864, 65; Bull. soc. chim. VI, 33. — (2) Ausführl. Bull. soc. chim. V, 51; im Ausz. Compt. rend. LVI, 354; Instit. 1863, 59; Ann. Ch. Pharm. CXXVII, 55; Zeitschr. Chem. Pharm. 1863, 212; J. pr. Chem. LXXXIX, 320; Chem. Centr. 1863, 545.

sirt) entstehen aus Aethyl und Allyl:  $C_4H_5 + C_6H_5 = C_4H_4 + C_6H_6$ ; sie sind von Gasen begleitet, welche durch Brom nicht absorbirt werden, wahrscheinlich Aethyl und Aethylwasserstoff. Das *Allyl*,  $C_{12}H_{10} = 2 C_6H_5$ , siedet bei  $58^\circ$  und bildet mit Brom die feste Verbindung  $C_{12}H_{10}Br_4$ . Das durch fractionirte Destillation isolirte *Diamylen*,  $C_{20}H_{20}$  (Dampfdichte gef. 4,80, ber. 4,847), siedet gegen  $160^\circ$  und verbindet sich energisch mit Brom. Ausser diesen Kohlenwasserstoffen bilden sich noch andere, welche oberhalb  $200^\circ$  sieden und die weniger Wasserstoff enthalten, als der Formel  $C_{2n}H_{2n}$  entspricht. Aus der Bildung dieser letzteren erklärt sich die des Amylwasserstoffs  $C_{10}H_{12}$ . Das bei der Einwirkung des Zinkäthyls auf Jodallyl durch Addition von Allyl und Aethyl entstehende *Amylen*,  $C_{10}H_{10}$ , verbindet sich wie das auf anderem Wege erhaltene mit Brom zu der gegen  $180^\circ$  siedenden Verbindung  $C_{10}H_{10}Br_2$ ; der beigemengte Amylwasserstoff  $C_{10}H_{12}$  (Siedepunkt  $28^\circ$ ) — der sich nicht mit Brom verbindet und auch neben Amylen durch Einwirkung von Chlorzink auf Amylalkohol entsteht (S. 507) — kann aus der mit Brom behandelten Flüssigkeit durch Destillation abgeschieden werden. Die Bromverbindung  $C_{10}H_{10}Br_2$  geht durch geeignete Behandlung mit essigs. Silber in Amylglycol und durch alkoholische Kalilösung in gebromtes Amylen,  $C_{10}H_9Br$ , über. Durch Erhitzen des (synthetisch dargestellten) Amylens mit concentrirter Jodwasserstoffsäure auf  $100^\circ$  bildet sich *jodwasserstoffs. Amylen*,  $C_{10}H_{10}, HJ$ , aus welchem durch essigs. Silber schon bei gewöhnlicher Temperatur Amylen abgeschieden wird. Neben dem jodwasserstoffs. Amylen entsteht eine kleine Menge einer weniger flüchtigen Verbindung von der Zusammensetzung des *zweifach-jodwasserstoffs. Allyls*,  $(C_6H_5)_2, 2 HJ$ , und bisweilen auch Jodäthyl. Wurtz läßt es noch unentschieden, ob das auf obigem Wege erhaltene Amylen identisch oder nur isomer mit dem wahren Amylen ist.

Kohlen-  
wasserstoffe  
aus Zinkäthyl  
und Jodallyl.

Propyl- und  
Propylenver-  
bindungen.  
Jodpropyl.

E. Erlenmeyer (1) beschreibt einige Versuche über das Verhalten des durch Behandlung von Glycerin mit Jodwasserstoff gewonnenen Propyljodürs (2) gegen Silberoxyd und Wasser, wonach dabei in Folge dreier neben einander verlaufenden Reactionen Propyläther,  $(C_3H_7)_2O$ , Propylalkohol,  $C_3H_8O$ , und Propylen,  $C_3H_6$ , gebildet werden. Der so entstehende Propylalkohol ist wahrscheinlich isomer, nicht identisch mit dem normalen.

Jodallyl,  $C_3H_5J$ , erhitzt sich nach M. Simpson (3) beim Einleiten von Jodwasserstoffgas unter Ausscheidung von Jod und Bildung von *Propyljodür*,  $C_3H_7J$ , welches durch Behandlung mit oxals. Silber und des resultirenden oxals. Propyls mit Kali leicht in Propylalkohol verwandelbar ist.

Chlorjod-  
Propylen.

Aus Glycerin bereitetes Propylen liefert, durch eine Lösung von Chlorjod geleitet, nach Simpson (4) *Chlorjodpropylen*,  $C_3H_5JCl$ , welches durch Destillation im leeren Raum zu reinigen ist, indem man nur die mittlere Portion auffängt. Es ist frisch bereitet ein farbloses Oel, von ätherischem Geruch, süßem Geschmack und dem spec. Gew. 1,932 bei 0°. Mit alkoholischer Kalilösung destillirt zerfällt es in Jodkalium und einen öartigen Körper, wahrscheinlich Chlorallyl,  $C_3H_5Cl$ .

Allyl- und  
Allylenver-  
bindungen.  
Jodallyl.

Nach Versuchen von D. Woieikoff (5) bildet sich nach dem von Dragendorff (6) zur Darstellung des Jodallyls empfohlenen Verfahren (Destillation des Glycerins mit Jod und amorphem Phosphor) kein Jodallyl, sondern lediglich Jodpropyl, während aus demselben Glycerin durch

(1) Ann. Ch. Pharm. CXXVI, 305; Verhandl. des naturhistor. Vereins in Heidelberg, III, 2; Zeitschr. Chem. Pharm. 1863, 388; J. pr. Chem. XC, 315; Chem. Centr. 1864, 17; Bull. soc. chim. V, 617; Phil. Mag. [4] XXVII, 108. — (2) Jahresber. f. 1861, 667. — (3) Lond. R. Soc. Proc. XII, 533; Ann. ch. phys. [3] LXIX, 383; Ann. Ch. Pharm. CXXIX, 127; Chem. Centr. 1864, 545; Bull. soc. chim. VI, 38. — (4) In der S. 485 angef. Abhandl. — (5) Zeitschr. Chem. Pharm. 1863, 80; Chem. Centr. 1863, 879. — (6) Jahresber. f. 1862, 407.

Einwirkung von Zweifach-Jodphosphor neben Propylen nur Jodallyl erhalten wird. — Woieikoff (1) beobachtete ferner, daß bei einmonatlicher Einwirkung von Zinknatrium auf Jodallyl im Sonnenlicht ein mit leuchtender Flamme brennendes Gas entwickelt wird, während das flüssige Product noch im Wesentlichen die Eigenschaften des Jodallyls, aber einen niedrigeren Siedepunkt ( $88^{\circ}$ ) und eine grössere Beständigkeit gegen Luft und Licht zeigte. In einer weiteren Notiz (2) giebt derselbe Chemiker an, daß das Jodallyl in Berührung mit metallischem, durch Wasserstoff reducirtem Eisen eine ähnliche Veränderung erleide. Es entwickelte sich dabei kein Gas, und die Hauptmasse des mit dem Eisen in Berührung gewesenen Jodallyls zeigte bei unveränderter Zusammensetzung und chemischen Verhalten den Siedepunkt  $89$  bis  $92^{\circ}$ , das spec. Gew.  $1,746$  bei  $0^{\circ}$  und eine geringere Veränderlichkeit.

H. Will und W. Körner (3) haben, wie schon im Jahresber. f. 1861, 777 kurz erwähnt ist, den Bestandtheil des schwarzen Senfsamens, durch dessen Zersetzung das Senföl entsteht, das myrons. Kali nämlich, bezüglich seiner Zusammensetzung und Metamorphosen genauer untersucht. Man erhält diese Verbindung am besten in folgender Weise: zwei Pfund des gepulverten (nicht entölten) Senfsamens werden in einem gläsernen Kolben mit  $2\frac{1}{2}$  bis 3 Pfd. Weingeist von  $80$  bis  $85$  pC. im Wasserbad im Sieden erhalten, bis etwa  $\frac{1}{2}$  Pfd. Weingeist übergegangen ist, dann heiss ausgepresst und dieselbe Operation mit dem Rückstand noch einmal wiederholt. Der im Wasserbade scharf getrocknete und zerriebene ( $660$  bis  $670$  Grm. wiegende) Presskuchen wird nun etwa 12 Stunden mit 3 Th. kaltem Wasser macerirt, der Auszug abgepresst

Myrons. Kali  
und Cyan-  
allyl.

(1) Zeitschr. Chem. Pharm. 1863, 537; Chem. Centr. 1864, 383. — (2) Zeitschr. Chem. Pharm. 1864, 143. — (3) Ann. Ch. Pharm. CXXV, 257; Arch. Pharm. CXV, 132, 214; im Ausz. Zeitschr. Chem. Pharm. 1863, 201; J. pr. Chem. LXXXIX, 64; Vierteljahrsschr. pr. Pharm. XII, 373; Chem. Centr. 1864, 70.

Myrons. Kali  
und Cyan-  
allyl.

und der Rückstand noch einmal mit 2 Th. Wasser behandelt. Die wässerigen Auszüge verdampft man unter Zusatz von etwas kohlen. Baryt (mit kohlen. Blei entsteht leicht Schwefelblei) zum Syrup und erhitzt diesen mit 3 bis 4 Pfd. Weingeist von 85 pC. zum Sieden, was mit dem ungelösten Theil nochmals mit 2 Pfd. Weingeist wiederholt wird. Die vereinigten weingeistigen Auszüge werden nach 24stündigem Stehen filtrirt, der Weingeist abdestillirt und der klare Rückstand auf flachen Tellern der Krystallisation überlassen. Die nach einigen Tagen entstandene Krystallmasse rührt man mit Weingeist von 75 pC. zu einem dünnen Brei an, presst zwischen Leinwand stark aus und krystallisirt den fast weissen Kuchen wiederholt aus 84- bis 90 procentigem Weingeist um. Zwei Pfd. Senfsamen liefern so im Durchschnitt 5 bis 6 Grm. myrons. Kali. Der in den Mutterlaugen bleibende Theil kann, wie unten angegeben, zur Gewinnung von Cyanallyl verwerthet werden. Das *myrons. Kali* krystallisirt aus Weingeist in wawellitartig gruppirten, seideglänzenden Nadeln, aus Wasser in durchsichtigen, glasglänzenden kurzen Säulen von rhombischem Habitus. Es ist geruchlos, schmeckt kühlend bitter, löst sich sehr leicht in Wasser, schwer in verdünntem Weingeist, kaum in absolutem Alkohol und gar nicht in Aether, Benzol oder Chloroform. Die Lösungen reagiren neutral und wirken nicht auf das polarisirte Licht. Das Salz enthält kein Krystallwasser und hat die Formel  $C_{20}H_{18}NKS_4O_{20}$ , welche sich in die des Senföls,  $C_8H_5NS_2$ , des Zuckers,  $C_{12}H_{12}O_{12}$ , und des sauren schwefels. Kali's,  $S_2HKO_8$ , zerlegen läßt. In der That treten diese Körper als Spaltungsproducte sehr leicht auf. Vermischt man die concentrirte wässerige Lösung mit Weinsäure und absolutem Alkohol und digerirt die vom Weinstein abfiltrirte verdunstete Flüssigkeit mit kohlen. Baryt, so bildet sich *myrons. Baryt*,  $C_{20}H_{18}NBaS_4O_{20}$ , der in leicht löslichen tafelartigen Krystallen anschießt. Dieses Salz wird an der Luft undurchsichtig, milchweiss und

hinterläßt beim Erhitzen unter Entwicklung von Senföl schwefels. Baryt. Die verdünnte wässerige Lösung des myrons. Kali's trübt sich in Berührung mit Myrosin oder mit dem frisch bereiteten wässerigen Auszug von weißem Senf in kurzer Zeit, indem sie sauer wird und den Geruch nach Senföl entwickelt. Die Lösung enthält dann Schwefelsäure und Zucker, die Trübung besteht, neben einer wahrscheinlich aus dem Ferment gebildeten unlöslichen organischen Substanz, aus freiem Schwefel. Emulsin oder ein Auszug von süßen Mandeln, Bierhefe oder Speichel bewirken die Gährung des myrons. Kali's nicht. Erhitzt man myrons. Kali mit wenig Barytwasser zum Sieden, so fällt unter reichlicher Entwicklung von Senföl schwefels. Baryt nieder. Auch die kalte mit Barytwasser alkalisch gemachte Lösung bildet diesen, die Hälfte des Schwefels enthaltenden Niederschlag, aber in diesem Fall sind die übrigen Elemente des Senföls in der Lösung noch in einer durch Bleisalze fällbaren, leicht in Zucker und Senföl zerfallenden Verbindungsform vorhanden. Kalilauge von 1,28 spec. Gew. erhitzt sich mit trockenem myrons. Kali von selbst zum Sieden, indem der Geruch nach Senföl, Cyanallyl und Ammoniak auftritt. Mit Zink und Salzsäure entwickelt es anhaltend Schwefelwasserstoff, der auch beim Kochen mit Salzsäure, jedoch schwieriger, entsteht. Die Lösung enthält dann Zucker, ein Ammoniak-salz und die Hälfte des Schwefels der Verbindung als Schwefelsäure. Beim Vermischen einer wässerigen nicht zu concentrirten Lösung des myrons. Kali's mit salpeters. Silber entsteht nach und nach unter Freiwerden von Salpetersäure ein weißer käsiger Niederschlag, der über Schwefelsäure getrocknet der Formel  $C_8H_5NAg_2S_4O_8 = C_8H_5NS_2 + S_2Ag_2O_8$  entspricht. Er enthält die Elemente des Senföls und des neutralen schwefels. Silbers und entsteht nach der Gleichung:  $C_{20}H_{18}KNS_4O_{20} + 2NaAgO_8 = C_8H_5NAg_2S_4O_8 + C_{12}H_{12}O_{12} + NKO_8 + NHO_8$ . Beim Erhitzen für sich wie mit Wasser zerfällt diese Silberverbindung in

Myrons. Kali  
und Cyan-  
allyl.



Myrons. Kali  
und Cyan-  
allyl.

Senföl, schwefels. Silber und Schwefelsilber; auch durch Chlor- und Schwefelbaryum wie durch Zink wird sie unter Freiwerden von Senföl zerlegt. Behandelt man sie kalt mit Salzsäure, so enthält die vom Chlorsilber abfiltrirte Flüssigkeit die Hälfte des Schwefels als Schwefelsäure; Schwefelwasserstoff oder Senföl wird dabei nicht erzeugt. — Durch Bleizucker entsteht in einer Lösung von myrons. Kali auf Zusatz von Ammoniak ein gelblich-weißer, sehr leicht in Essigsäure löslicher Niederschlag, der, wie es scheint, alle Elemente der Myronsäure enthält. Salpeters. Quecksilberoxydul erzeugt einen gelbweißen, beim Erwärmen unter Senfölbildung zerfallenden Niederschlag. — Durch Behandlung der in viel Wasser vertheilten Silberverbindung mit Schwefelwasserstoff entsteht ein Gemenge von 1 Aeq. Schwefelsilber mit 1 Aeq. Schwefel ( $\text{AgS} + \text{S}$ ), während die abfiltrirte, stark sauer reagirende und die Hälfte des ursprünglichen Schwefels als Schwefelsäure enthaltende Flüssigkeit bei wiederholter Destillation eine aufschwimmende Oelschicht liefert, welche der Analyse zufolge reines Cyanallyl,  $\text{C}_8\text{H}_5\text{N} = \text{C}_2\text{N}$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5$ , ist und aus der Silberverbindung nach der Gleichung:  $\text{C}_8\text{H}_5\text{NAg}_2\text{S}_4\text{O}_8 + 2\text{HS} = \text{C}_8\text{H}_5\text{N} + 2\text{AgS} + \text{S}_2 + \text{S}_2\text{H}_2\text{O}_8$  entsteht. Zur Gewinnung etwas größerer Mengen von Cyanallyl nach diesem Verfahren verwerthet man am besten die von der Bereitung des myrons. Kali's abfallenden unkrystallisirbaren Mutterlaugen, indem man dieselben mit etwas kohlen. Baryt zum Sieden erhitzt und das erkaltete, mit etwas Salpetersäure angesäuerte Filtrat mit salpeters. Silber vollständig ausfällt. Der ausgewaschene Niederschlag wird in viel Wasser vertheilt, mit Schwefelwasserstoff zerlegt und aus dem Filtrat das Cyanallyl durch Destillation abgeschieden. Auch durch Erhitzen einer wässrigen Lösung von myrons. Kali auf 110 bis 120° in einem zugeschmolzenen Rohr entsteht neben Schwefel, Schwefelsäure und (secundär auftretendem) Schwefelwasserstoff etwas Cyanallyl. Dieses Verhalten des myrons. Kali's, so

wie die oben erwähnte Thatsache, daß bei der Senföl-<sup>Myrons. Kali  
und Cyan-  
allyl.</sup>bildung aus schwarzem Senf sich stets Schwefel ausscheidet, führten Will zu der Vermuthung, daß bei der Gährung des myrons. Kali's neben Schwefelcyanallyl auch Cyanallyl gebildet würde und daß letzteres demnach auch in dem käuflichen Senföl enthalten sein müsse. Eine von Zeise in Altona bezogene Sorte Senföl von dem spec. Gew. 0,965 enthielt in der That etwa die Hälfte des Gewichts an Cyanallyl, welches durch Behandlung der zuerst übergehenden Portion mit Ammoniak und Destillation der über dem Thiosinnamin stehenden Flüssigkeit, zuletzt mit etwas Schwefelsäure, rein abgeschieden wurde. Auch ein aus demselben Samen durch ganz gleiche Behandlung erzielttes käufliches Oel von dem spec. Gew. 1,010 enthielt etwas Cyanallyl, welches demnach unter scheinbar gleichen Bedingungen in bald grösserer bald kleinerer Menge aus dem myrons. Kali entsteht. Läßt man reines, in Wasser untersinkendes Senföl einige Zeit mit Wasser stehen, so trübt sich letzteres von ausgeschiedenem Schwefel und bei mehrmals wiederholter Destillation verwandelt sich das Senföl zum grösseren Theil in Cyanallyl, ein Verhalten, welches im Zusammenhang steht mit der Zersetzung des myrons. Kali's durch Wasser in höherer Temperatur. — Die Eigenschaften des nach obigem Verfahren bereiteten *Cyanallyl's* sind sehr verschieden von denjenigen des Products, welches Lieke (1) durch Behandlung von Cyansilber mit Jodallyl erhielt. Es ist ein farbloses, neutrales Oel von angenehm lauchartigem Geruch und brennend gewürzhaftem Geschmack. Das spec. Gew. ist = 0,8389 bei 12°,8; die Dampfdichte = 2,31 (gef. 2,32); der Siedepunkt liegt bei 116° (corrigirt 118°,3). Es verhält sich optisch unwirksam, wie auch das Schwefelcyanallyl. Beim Erhitzen mit starker Kalilauge in einer verschlossenen Röhre auf

(1) Jahresber. f. 1859, 451.

Myrons. Kali  
und Cyan-  
allyl.

100° verwandelt es sich nach der Gleichung  $C_8H_5N + 4HO = C_8H_5O_4 + NH_3$  in Crotonsäure und in Ammoniak. Bei der Destillation der mit Schwefelsäure übersättigten alkalischen Lösung bis fast zur Trockne geht die *Crotonsäure*,  $C_8H_5O_4$ , in feinen wolligen Nadeln über, aus Wasser schießt sie in grossen tafelförmigen Krystallen an. Sie schmilzt bei 72°, erstarrt bei 70°,5 und verflüchtigt sich leicht unter Verbreitung des Geruchs nach Buttersäure. Das weisse, käsige, in Wasser ziemlich lösliche Silbersalz hat die Formel  $C_8H_5AgO_4$ . — Die bei der Zersetzung des myrons. Kali's entstehende Zuckerart ist Rechtstraubenzucker, der aus absolutem Alkohol wasserfrei krystallisirt, mit dem Schmelzpunkt 144 bis 146°; aus Wasser schießt er in blumenkohlähnlichen, bei 86° schmelzbaren Warzen von der Formel  $C_{12}H_{14}O_{14}$  an. Auch verhält er sich gegen eine alkalische Kupferoxydlösung genau wie Traubenzucker. Will und Körner heben noch die Analogie hervor, welche zwischen dem myrons. Kali oder der Myronsäure und den (mit den Glucosiden sicher verwandten) Eiweiskörpern bezüglich ihrer Zusammensetzung besteht. Beide enthalten dieselbe Anzahl von Elementen, beide sind in gewissem Sinne mit Basen verbindbare Säuren, beide enthalten einen Theil des Schwefels in der Schwefelsäureform (wie in dem Taurin), einen anderen in einer leicht Schwefelwasserstoff oder eine Schwefelcyanverbindung (wie im Speichel) bildenden Verbindungsweise; nur treten diese Verhältnisse bei der weniger complicirten Zusammensetzung der Myronsäure deutlicher hervor.

Allylen-  
glycol.

D. Woieikoff (1) versuchte, jedoch bis jetzt ohne Erfolg, die Darstellung des Allylenglycols. Das durch Einwirkung von Propylen auf Brom entstehende Product liefert durch Behandlung mit weingeistigem Kali und

(1) Zeitschr. Chem. Pharm. 1868, 161; Chem. Centr. 1868, 981.

nachherige Destillation in dem zwischen 45 bis 90° destillirenden Antheil das von Reynolds (1) entdeckte Bromür  $C_6H_5Br$ , und in dem zwischen 120 und 125° siedenden Theil die Cahours'sche Verbindung  $C_6H_4Br_2$  (2). Diese letztere liefert nach dem Erhitzen mit essigs. Kali und Weingeist ein in Wasser und Alkohol lösliches, in Aether unlösliches Product, aus welchem durch Destillation mit Kali neben einem nicht flüchtigen ein zwischen 80 und 96° siedender, indessen nicht näher untersuchter Körper erhalten wurde. Aus Jodallyl erhält man, nach Woieikoff's Versuchen, durch Einwirkung von Brom neben einer grossen Menge von Nebenproducten nur sehr wenig Tribromallyl. Es wäre noch zu untersuchen, ob die aus diesem dargestellte Bromverbindung  $C_6H_4Br_2$  sich ähnlich wie die auf obigem Wege gewonnene verhält.

E. Mulder (3) hat das Verhalten wässeriger Lösungen von Glycerin (wie sie zum Füllen der Gasuhren benutzt werden) in niedriger Temperatur untersucht. Er fand den Schmelzpunkt gefrorener Glycerinlösungen (deren Concentration durch Grade B. ausgedrückt ist) annähernd bei folgenden Temperaturen :

Glycerin-  
Verbin-  
dungen.  
Glycerin.

Glycerinlösung :	10° B.	12° B.	14° B.	15° B.
Schmelzpunkt :	— 9°	— 13°	— 18°	— 21°

Der Gefrierpunkt liegt dem Schmelzpunkt sehr nahe, vielleicht ein wenig niedriger. Die Mischungen werden beim Gefrieren durch die ganze Masse fest und in derselben ist das beim Erstarren von dem Wasser geschiedene Glycerin zwischen den Eiskrystallen eingeschlossen. — Beim Vermischen von Schnee oder feingestossenem Eis mit Glycerin tritt eine — 10° und darunter betragende Temperaturerniedrigung ein.

J. van Deen (4) beobachtete, daß durch Einwirkung

(1) Jahresber. f. 1850, 494. — (2) Ebendas. 496. — (3) Scheik. Onderz. III. deel, tweede stuk, Onderz. 165. — (4) Aus der Nederl. Tydschr. voor Geneesk, IV in Chem. Centr. 1863, 883.

Glycerin.

des electrischen Stroms oder der Salpetersäure auf Glycerin eine optisch inactive, gährungsfähige und Kupferoxyd in alkalischer Lösung reducirende Substanz entstehe, welche Er als Zucker betrachtete. Diese Angabe ist von Huppert (1), von Kirchner und Meissner (2), von Heynsius (3), von Perls (4) und von G. Werther (5) einer näheren Prüfung unterworfen worden, mit dem Ergebniss, dass sich hierbei kein Zucker bildet. Nach Huppert und Perls bilden sich bei der Einwirkung von Salpetersäure auf Glycerin ausser Glycerinsäure und den von Debus beobachteten Körpern, geringe Mengen von Ameisensäure, Blausäure, wahrscheinlich Cyanmethyl, und aldehydartige Körper, welche letztere die Reduction des Kupferoxyds bedingen. Kirchner und Meissner fanden, dass die durch Electrolyse oder durch Salpetersäure entstehende reducirend wirkende Substanz nicht gährungsfähig sei und dass sie auch durch Behandlung von Glycerin mit anderen Oxydationsmitteln, namentlich mit Chromsäure sich bilde. Heynsius schreibt die reducirende Wirkung einem Oxydationsproduct zu, welches in seinem Verhalten der Glyoxylsäure entspreche und eben so beobachtete Werther, dass bei der Electrolyse des Glycerins neben einem flüchtigen aldehydähnlichen Stoff auch ein nicht flüchtiger Körper sich bilde, welcher wie ersterer Kupfer-, Silber- und Goldlösung reducire.

Butyl- und  
Butylenver-  
bindungen.  
Erythrit.

Ueber Darstellung und Eigenschaften des Erythrits theilt de Luynes (6) Folgendes mit. Bei der Gewin-

- (1) Aus dem Arch. f. Heilkunde III, 289 in Chem. Centr. 1868, 834. — (2) Aus der Zeitschr. f. ration. Med. [3] XVI, 289 in Chem. Centr. 1868, 837. — (3) Aus Nederl. Tydschr. voor Geneesk. VI, 641; Arch. f. holl. Beitr. III, 240 in Chem. Centr. 1868, 838. — (4) Aus den Königsberger med. Jahrb. III, 841 in J. pr. Chem. LXXXVIII, 148; Chem. Centr. 1868, 838; Bull. soc. chim. V, 371. — (5) J. pr. Chem. LXXXVIII, 151. — (6) Compt. rend. LVI, 808; Instit. 1868, 53, 188; Bull. soc. chim. V, 469; Ann. Ch. Pharm. CXXVIII, 330; Zeitschr. Chem. Pharm. 1868, 296; J. pr. Chem. XC, 58; Chem. Centr. 1868, 691.

nung des Erythrits durch Einwirkung von Alkalien auf Erythrinsäure entsteht, außer Orcin und Kohlensäure, bei Luftzutritt stets eine beträchtliche Menge einer harzartigen Substanz. Die Bildung dieser letzteren wird vermieden, wenn man die ausgewaschene noch feuchte Erythrinsäure in einem geschlossenen Siedegefäß aus Blech mit einer etwas kleineren Menge gelöschten Kalks, als zur vollständigen Zersetzung erforderlich wäre, etwa 2 Stunden auf 150° erhitzt. Man filtrirt alsdann die Flüssigkeit vom kohlens. Kalk ab, läßt nach dem Verdampfen die Hauptmenge des Orcins auskrystallisiren und trennt das durch weiteres Verdampfen erhaltene Gemenge von Orcin und Erythrit mittelst Aether (1). Der Erythrit zeigt in hohem Grade die Erscheinung nach dem Schmelzen noch unterhalb seines Schmelzpunktes flüssig zu bleiben. Er verwandelt sich, mit Kalihydrat auf 240° erhitzt, unter Wasserstoffentwicklung in Oxalsäure. In concentrirter wässeriger Lösung mit Platinschwarz in Berührung gebracht, absorbirt er so energisch Sauerstoff, daß die Masse glühend wird; in verdünnterer Lösung bildet sich, wie mit Mannit, eine Säure. Das durch Einwirkung von Jodwasserstoffsäure auf Erythrit entstehende, wie Jodbutyl zusammengesetzte Jodür (2) wirkt äußerst heftig auf essigs. Silber ein, indem neben Butylen essigs. Butyl entsteht. Letzteres siedet bei 111 bis 113° und liefert durch Behandlung mit Kali einen bei 107 bis 109° siedenden Butylalkohol, welcher verschieden ist von dem durch Gährung entstehenden, aber identisch mit dem aus dem Butylen sich ableitenden Butylalkohol. Brom wirkt schon bei gewöhnlicher Temperatur energisch darauf ein; Jod-

Erythrit.

(1) Das nämliche Verfahren empfiehlt Luynes (aus dem *Bullet. de la soc. d'encouragement in Dingl. pol. J. CLXIX, 220; Chem. Centr. 1863, 1054*) auch zur fabrikmäßigen Gewinnung des Orcins, beziehungsweise der daraus entstehenden Flechtenfarbstoffe. — (2) *Jahresber. f. 1862, 479.*

wasserstoff wird bei 0° in reichlicher Menge absorbiert, unter Bildung des ursprünglichen Jodäthers, welches in gleicher Weise aus dem durch Gährung entstandenen Butylalkohol nicht zu erhalten ist.

**Nitroerythrit.**

Bei einer Wiederholung der von Ihm schon früher (1) angestellten Analyse des aus einer Lösung von Erythrit (Erythroglucin) in rauchender Salpetersäure durch concentrirte Schwefelsäure gefällten *Nitroerythrits* fand Stenhouse (2) der Formel  $C_8H_8(NO_4)_4O_8$  entsprechende Zahlen. Leitet man in die alkoholische, mit Ammoniak nahezu gesättigte Lösung dieser Nitroverbindung wiederholt Schwefelwasserstoff, so wird Erythrit reproducirt, welcher nach dem Abdestilliren des Weingeistes aus der durch Thierkohle entfärbten wässerigen Lösung des Rückstandes langsam herauskrystallisirt.

**Butylen.**

Das wie oben erwähnt neben essigs. Butyl entstehende *Butylen* ist, nach Luynes (3), ein lauchartig riechendes Gas (4), welches (verdichtet) bei + 3° siedet; es brennt mit rother, blau gesäumter, rufsender Flamme, ist unlöslich in Wasser, aber löslich in Eisessig, in Alkohol und namentlich in Aether. Vermischt man die ätherische Lösung zuerst mit Alkohol, dann mit Wasser, so entweicht das Gas unter lebhaftem Aufbrausen. Von concentrirter Schwefelsäure wird das Butylen vollständig absorbiert; auf Zusatz von Wasser scheidet sich dann aus der gelben Lösung eine angenehm riechende Flüssigkeit ab. Von concentrirter Jodwasserstoffsäure wird es unter Bildung von Jodwasserstoffs. Butylen rasch verschluckt; Brom erzeugt

(1) Jahresber. f. 1849, 461. — (2) Chem. Soc. J. [2] I, 299; Ann. Ch. Pharm. CXXX, 302; Chem. Centr. 1864, 47. — (3) Compt. rend. LVI, 1175; Bull. soc. chim. V, 496; Chem. News VIII, 101; Ann. Ch. Pharm. CXXIX, 200; Zeitschr. Chem. Pharm. 1863, 484; Chem. Centr. 1863, 977. — (4) Nach einer späteren Angabe von Luynes (Bull. soc. chim. VI, 166; Instit. 1864, 80; Chem. Centr. 1864, 608) erstarrt das Butylen im leeren Raum in einer Mischung von Aether und fester Kohlensäure. .

damit Brombutylen,  $C_4H_6Br_2$ . — Die Beziehungen des Erythrits zur Butylreihe ergeben sich aus folgenden Formeln: Butylen.

Butylalkohol :	Butylglycol :	Butylglycerin :	Erythrit
(eiatomig)	(zweiatomig)	(dreiatomig, unbek.)	(vieratomig)
$C_4H_{10}O_2$	$C_4H_{10}O_4$	$C_4H_{10}O_6$	$C_4H_{10}O_8$

Das Chlorhydrin des Erythrits (aus welchem möglicherweise das noch unbekannte Butylglycerin erhalten werden könnte) ist nach Luynes ein schmelzbarer weißer, in grossen Krystallen anschliessender Körper, von kühlend bitterem Geschmack und löslicher in Aether als der Erythrit.

Leitet man nach E. C a v e n t o u (1) die, neben Aethylen, Propylen und Butylen auch etwas Acetylen enthaltenden Kohlenwasserstoffe, welche bei der Zersetzung von Amylalkohol in einem rothglühenden Porcellanrohr entstehen, durch Brom und unterwirft dann die gebildeten Bromverbindungen der fractionirten Destillation, so geht zuerst Bromäthylen, dann Brompropylen über, während bei 150 bis 155° eine dicke schwarze (bei 155 bis 168° unter reichlicher Entwicklung von Bromwasserstoff Brombutylen liefernde) Flüssigkeit zurückbleibt. Löst man letztere (nach dem Abpressen einer schwarzen Masse zwischen Leinwand) in heissem 33grädigem Alkohol, so erhält man beim Erkalten reichliche Nadeln oder Büschel einer weissen, in Wasser unlöslichen, in heissem Alkohol wie in Aether leicht löslichen Verbindung von der Formel  $C_4H_6Br_4$ . Dieselbe sublimirt bei langsamem Erhitzen theilweise, schmilzt zwischen 114 und 115°, erstarrt zwischen 110 und 111°, zersetzt sich bei 135 bis 140° unter Schwärzung und Entwicklung von Bromwasserstoff und liefert bei 235 bis 240° ein gelbliches, nicht erstarrendes Destillat. Alkoholische Kalilösung entzieht den Krystallen  $\frac{3}{4}$  des Bromgehalts,

(1) Compt. rend. LVI, 646; Instit. 1863, 125; Bull. soc. chim. V, 162; Ann. Ch. Pharm. CXXVII, 98; Zeitschr. Chem. Pharm. 1863, 266; J. pr. Chem. LXXXIX, 317; Chem. Centr. 1863, 859.



**Butylen.** indem in dem Alkohol eine bromhaltige Substanz von unbestimmter Natur gelöst bleibt; mit essigs. Kali entsteht neben einer flüssigen Bromverbindung ein pulverförmiger, in Wasser, Alkohol und Aether fast unlöslicher Körper von der Zusammensetzung des zweifach-gebromten Butylens. — Aus dem wie oben angegeben erhaltenen Brombutylen,  $C_4H_8Br_2$ , stellte C a v e n t o u, zur Vergleichung mit der obigen Bromverbindung  $C_4H_6Br_4$ , folgende Körper dar : 1. *Gebromtes Butylen*,  $C_4H_7Br$ ; farblose, zwischen 82 und 92° übergehende Flüssigkeit. 2. *Zweifach-gebromtes Butylen*,  $C_4H_6Br_2$ ; farblose, ohne Zersetzung bei 140 bis 150° destillirende Flüssigkeit. 3. *Einfach-gebromtes Brombutylen*,  $C_4H_7Br, Br_2$ ; schweres, zwischen 208 und 215° unter Zersetzung übergehendes Oel. 4. *Zweifach-gebromtes Brombutylen*,  $C_4H_6Br_2, Br_2$ ; weißer krystallinischer, an der Luft nicht veränderlicher und bei gewöhnlicher Temperatur nicht flüchtiger Körper, löslich in Aether und in heißem Alkohol, theilweise flüchtig bei 120°, in höherer Temperatur ohne Schmelzung zerfallend.

Von der Vorstellung ausgehend, daß die s. g. freien Alkoholradicale,  $2C_{2n}H_{2n+1}$ , bei chemischen Reactionen in dieselben Producte übergehen könnten wie die isomeren Kohlenwasserstoffe,  $C_{2n}H_{2n+2}$ , daß also z. B. aus Aethyl eine Butylenverbindung sich bilden könne, behandelte Carius (1) reines (äthylenfreies) Aethylgas bei 100° in zugeschmolzenen Flaschen mit überschüssigem Brom. Es entstand neben Bromwasserstoff eine farblose, schwere, bei 155 bis 162° siedende, aber bei 200° zersetzbare Flüssigkeit von der Zusammensetzung des Butylenbromürs,  $C_4H_8Br_2$ , entsprechend der Gleichung :  $C_4H_{10} + Br_4 = C_4H_8Br_2 + 2BrH$  (vgl. auch S. 468).

**Crotonylen.** C a v e n t o u (2) hat ferner den Kohlenwasserstoff,  $C_4H_6$ ,

(1) In der S. 385 angef. Abhandl. — (2) Compt. rend. LVI, 712; Ann. Ch. Pharm. CXXVII, 347; Zeitschr. Chem. Pharm. 1863, 309; J. pr. Chem. XC, 46; Chem. Centr. 1863, 1086.

das *Crotonylen*, auf dem von Sawitsch (1) für das Allylen Crotonylen. angegebenen Wege dargestellt. Er entsteht, entsprechend der Gleichung :  $C_8H_7Br + C_4H_5NaO_2 = NaBr + C_4H_6O_2 + C_8H_6$ , bei mehrstündigem Erhitzen von Natriumäthylat mit gebromtem Butylen auf  $100^\circ$ , findet sich aber nicht unter den bei der Zersetzung von Amylalkohol durch Hitze auftretenden Gasen. Das Crotonylen ist unterhalb  $15^\circ$  flüssig, riecht stark, schwach lauchartig, siedet gegen  $18^\circ$  und destillirt zwischen  $18$  und  $24^\circ$ ; die Dampfdichte ist 1,868 (gef. 1,936). Brom verbindet sich bei guter Abkühlung direct damit zu einer bei  $148$  bis  $158^\circ$  unter theilweiser Zersetzung siedenden (mit dem zweifach-gebromten Butylen isomeren) Flüssigkeit  $C_8H_6Br_2$ , welche bei mehrtägiger Berührung mit überschüssigem Brom in eine weisse krystallinische, an der Luft sich langsam verflüchtigende Verbindung übergeht, deren Bromgehalt der Formel  $C_8H_6Br_4$  entspricht. Diese Verbindung unterscheidet sich von den aus Butylen erhaltenen isomeren Körpern darin, daß letztere bei gewöhnlicher Temperatur auch bei längerem Liegen an der Luft sich nicht verflüchtigen.

A. Wurtz (2) hat durch ein genaueres Studium der Einwirkung von Chlorzink auf Amylalkohol nachgewiesen, daß bei diesem verwickelten Proceß sich zwei Reihen von Kohlenwasserstoffen bilden, von welchen bis jetzt (außer dem Tri- und Tetramylen) die folgenden Glieder erkannt wurden :

Amyl- und Amylenverbindungen. Kohlenwasserstoffe aus Amylalkohol.

Amylen	Hexylen	Heptylen	Octylen	Nonylen	Diamylen
$C_{10}H_{10}$	$C_{12}H_{12}$	$C_{14}H_{14}$	$C_{16}H_{16}$	$C_{18}H_{18}$	$C_{20}H_{20}$
Amyl- wasserstoff	Hexyl- wasserstoff	Heptyl- wasserstoff	Octyl- wasserstoff	Nonyl- wasserstoff	Diamyl- wasserstoff
$C_{10}H_{12}$	$C_{12}H_{14}$	$C_{14}H_{16}$	$C_{16}H_{18}$	$C_{18}H_{20}$	$C_{20}H_{22}$

Zur Isolirung dieser Kohlenwasserstoffe verfährt man in folgender Weise : der Amylalkohol wird mit  $1\frac{1}{2}$  Th. frisch

(1) Jahresber. f. 1861, 658. — (2) Ausführl. Bull. soc. chim. V, 300; im Ausz. Compt. rend. LVI, 1164, 1246; Instit. 1863, 283; Ann. Ch. Pharm. CXXVIII, 225; Zeitschr. Chem. Pharm. 1863, 417, 455; Chem. Centr. 1863, 917; J. pr. Chem. XCII, 280.

Kohlenwasserstoffe aus Amylalkohol.

geschmolzenem und zerriebenem Chlorzink zusammengebracht und damit nach 24 Stunden destillirt. Das von der unteren wässerigen Schichte Getrennte wird für sich rectificirt und die bei 50°, bei 50 bis 120° und oberhalb 120° übergehenden Antheile für sich aufgefangen. Letzterer enthält noch viel Amylalkohol und wird von Neuem mit Chlorzink destillirt u. s. w. Die bei 50° siedende Portion ist fast reines Amylen (1); das am wenigsten betragende, zwischen 50 und 120° siedende Destillat wird (ebenso wie das über 120° siedende) zur Ueberführung des Amylalkohols in nicht flüchtiges Natriumamylat in grossen starken Kolben mit Natrium in Berührung gebracht und nach Beendigung der Wasserstoffentwicklung im Wasserbad erhitzt, indem man den Kolben von Zeit zu Zeit öffnet. Durch Abdestilliren im Oelbad und zahlreiche fractionirte Destillationen gewinnt man dann Producte von den Siedepunkten 50 bis 80°, 80°, 80 bis 110°, 110 bis 135° und 135 bis 150°. Diese werden nochmals mit Natrium behandelt und fractionirt destillirt. — Das *Hexylen*,  $C_{12}H_{12}$ , ist in der zwischen 60 und 70° siedenden Portion enthalten; es hat die Dampfdichte 2,908 (gef. 3,05 und 2,89) und bildet mit überschüssigem Brom bei guter Abkühlung eine Bromverbindung, welche bei der Destillation anfangs Hexylwasserstoff und zwischen 190 und 200° *Bromhexylen*,  $C_{12}H_{12}Br_2$ , liefert. Erhitzt man das so gewonnene Hexylen einige Tage mit einem grossen Ueberschuss concentrirter Jodwasserstoffsäure im Wasserbade und destillirt das Product, so geht zwischen 60 und 70° Hexylwasserstoff und bei 145° *jodwasserstoffs. Hexylen*,  $C_{12}H_{12}$ , HJ, über (2). Letzteres ver-

- (1) Durch Sättigen dieses Amylens mit Brom und Destilliren des mit Kali getrockneten Products lässt sich eine ziemliche Menge Amylwasserstoff (Siedep. 80°) gewinnen. Der zwischen 80 und 50° übergehende Antheil wird mit Natrium erhitzt und nochmals destillirt. — (2) Das aus Mannit bereite jodwasserstoffs. Hexylen siedet bei 165 bis 168°. Wurtz deutet an, dass diese Differenz in den Siedepunkten (die sich auch bei den anderen Kohlenwasserstoffen zeige) möglicher-

wandelt sich bei der Behandlung mit Silberoxyd und Wasser, neben regenerirtem Hexylen, in *Hexylenhydrat*,  $C_{12}H_{12}, 2HO$  (Siedep. 120 bis 130°). Der wie oben angegeben erhaltene *Hexylwasserstoff*,  $C_{12}H_{14}$ , siedet (nach der Reinigung durch Behandlung mit Natrium, Brom und schliesslich mit Kalium) bei 60 bis 64°; die Dampfdichte ist = 2,98 (gef. 2,84). — *Heptylen*,  $C_{14}H_{14}$  [Dampfdichte 3,427 (gef. 3,35 bis 3,51), Siedepunkt 80 bis 85°] und *Heptylwasserstoff*,  $C_{14}H_{16}$  (Siedepunkt etwa 75°), sind in dem zwischen 80 und 100° siedenden Theil der Kohlenwasserstoffe enthalten. Durch Sättigen desselben mit Brom bei – 5° und Erhitzen des Products erhält man zuerst etwas Heptylwasserstoff, dann das nicht ohne Zersetzung destillirbare *Bromheptylen*,  $C_{14}H_{14}Br_2$  (Siedep. bei 20 MM. Druck = 110°). Das Heptylen bildet mit Jodwasserstoff eine bei der Destillation zerfallende Verbindung. — *Octylen*,  $C_{16}H_{16}$  [Dampfd. 3,878 (gef. 4,0); Siedep. unter 120°] und *Octylwasserstoff*,  $C_{16}H_{18}$  [Dampfd. 3,947 (gef. 4,01); Siedep. 115 bis 118°; spec. Gew. 0,728 bei 0°] finden sich in der zwischen 110 und 130° siedenden Portion der Kohlenwasserstoffe. Die daraus erhaltene Bromverbindung liefert bei der Destillation unter einem Druck von 20 MM. bei 80° den Octylwasserstoff, während *Bromoctylen*,  $C_{16}H_{16}Br_2$ , als bernsteingelbes Liquidum zurückbleibt, das selbst im luftverdünnten Raum nicht ohne Zersetzung destillirt werden kann. Durch Erhitzen desselben mit essigs. Silber und Aether auf 100° bildet sich zwischen 240 und 245° siedendes *zweifach-essigs. Octylen*,  $\left. \begin{matrix} C_{16}H_{16} \\ (C_4H_8O_2)_2 \end{matrix} \right\} O_4$ , welches sich durch Behandlung von Bromcaprylen mit essigs. Silber ebenfalls und mit Leichtigkeit erhalten lässt. Beim Einleiten von Chlor in siedenden Octylwasserstoff bildet sich

Kohlenwasserstoffe aus Amylalkohol.

weise auf einer *physikalischen* Isomerie beruhe, sofern eine verschiedene Anordnung der Atome innerhalb der Moleküle hier nicht wahrscheinlich sei (vgl. auch Erlenmeyer, Zeitschr. Chem. Pharm. 1868, 422).

Kohlenwasserstoffe aus Amylalkohol.

zwischen 162 und 167° siedendes *Chloroctyl*,  $C_{16}H_{17}Cl$ . — *Nonylen*,  $C_{18}H_{18}$  [Dampfd. 4,359 (gef. 4,54); Siedep. etwa 140°] und *Nonylwasserstoff*,  $C_{18}H_{20}$  [Dampfd. 4,432 (gef. 4,50); Siedep. 134 bis 137°] sind in dem zwischen 135 und 150° siedenden Theil enthalten und werden ähnlich wie die vorbergehenden getrennt. Das nicht flüchtige *Bromnonylen*,  $C_{18}H_{18}Br_2$ , wird wie seine Verwandten durch Aetzkali leicht angegriffen unter Bildung einer bromhaltigen, von 140 bis 200° siedenden Flüssigkeit. — *Diamylwasserstoff*,  $C_{20}H_{22}$  [Dampfd. 4,91 (gef. 5,05); Siedep. 155 bis 157°; spec. Gew. 0,753 bei 0°] wird durch vorsichtiges Vermischen von Diamylen mit Brom bei guter Abkühlung, Erhitzen des mit verdünntem Kali gewaschenen und entwässerten Products unter vermindertem Druck und Fractionirung des Destillats erhalten. Dieser Kohlenwasserstoff besitzt alle Eigenschaften des Amyls,  $2 C_{10}H_{11}$ ; er verwandelt sich durch Behandlung mit Chlor in der Siedehitze in *Diamylchlorür*,  $C_{20}H_{21}Cl$  (Siedep. 190 bis 200°). Wurtz deutet an, daß bei der Einwirkung von Chlorzink auf Amylalkohol außer den oben angeführten Kohlenwasserstoffen noch andere nicht weiter untersuchte sich bilden. Durch fractionirte Destillation wurde ein weiterer, zwischen Diamylen und Triamylen liegender (Siedep. 178 bis 184°) gewonnen, dessen Zusammensetzung und Dampfdichte der Formel  $C_{24}H_{24}$  entsprach. Ihre Entstehung hält Er für das Resultat tief greifender secundärer Zersetzungen, bei welchen die Bruchstücke des Amylens, wie dieses unter sich, zu neuen complicirteren Kohlenwasserstoffen zusammen-treten.

Reines Amylen verwandelt sich, nach Berthelot(1), bei 40 stündigem Erhitzen mit Chlorzink ohne alle Gasentwicklung in Diamylen und in condensirtere Kohlen-

(1) Compt. rend. LVI, 1242; Bull. soc. chim. V, 461; Ann. Ch. Pharm. CXXVIII, 311; Zeitschr. Chem. Pharm. 1863, 442; Chem. Centr. 1863, 824; J. pr. Chem. XCII, 290.

wasserstoffe, deren Siedepunkt bis zum Dunkelrothglühen steigt (1). Der Uebergang des Amylens in die polymeren Formen erfolgt rascher beim Vermischen desselben mit concentrirter Schwefelsäure, wo sich unter Wärmeentwicklung (als alleiniger Ursache der Umwandlung des Kohlenwasserstoffs) zwei Schichten bilden, von denen die untere neben Schwefelsäure eine mit Amylschwefelsäure isomere und eine beständigere, der Isäthionsäure analoge Säure enthält. Die obere Schichte enthält die condensirteren Kohlenwasserstoffe (Diamylen u. s. w.) und eine geringe Menge einer gepaarten Schwefelsäure. Auch das mittelst Chlorzink aus Amylalkohol erhaltene Diamylen geht beim Mischen mit Schwefelsäure theilweise in schwerer flüchtige Kohlenwasserstoffe über. Intermediäre, zwischen dem Amylen und Diamylen stehende Kohlenwasserstoffe bilden sich nach Berthelot bei den vorstehenden Reactionen nicht und Er vermuthet, daß die von Wurtz bei der Einwirkung von Chlorzink auf Amylalkohol erhaltenen intermediären Kohlenwasserstoffe  $C_{12}H_{12}$  und  $C_{14}H_{14}$  von anderen Alkoholen (Caproyl- und Oenanthyl-Alkohol) abstammen, welche durch fractionirte Destillation nicht abgeschieden werden können (2). Den Kohlenwasserstoff  $C_{16}H_{16}$  (als von Butylalkohol abstammend) hält Berthelot für *Dibutyl*,  $2C_8H_8$ , und den Kohlenwasserstoff  $C_{18}H_{18}$  (als von Butyl- und Amylalkohol abstammend) für *Butamyl*,  $C_8H_8$ ,  $C_{10}H_{10}$ . — Das Diamylen vereinigt sich nach Berthelot ebenfalls mit Salzsäure, aber die Verbindung scheint weniger beständig zu sein, als die entsprechenden der normalen Kohlenwasserstoffe  $C_{2n}H_{2n}$ . Er hält es für wahrscheinlich, daß das Diamylen  $(C_{10}H_{10})_2$  von dem isomeren, mit Aethylen homologen Kohlenwasserstoff sich auch darin unterscheidet, daß es sich bei gewissen Reactionen unter Bildung von Amylen-Derivaten

Kohlenwasserstoffe aus Amylalkohol.

(1) Vgl. Bauer im Jahresber. f. 1861, 659. — (2) Vgl. S. 61.

Kohlenwasserstoffe aus Amylalkohol.

spaltet. Das von Wurtz (vgl. S. 493) durch Einwirkung von Zinkäthyl auf Jodallyl dargestellte Amylen,  $C_{10}H_{10}$ , hält Berthelot für Aethylenpropylen,  $C_6H_6$ ,  $C_4H_4$ , sofern Wurtz daraus durch Behandlung mit Jodwasserstoff etwas Jodäthyl erhielt (1).

Um den Werth der von Berthelot bezüglich der Bildung intermediärer Kohlenwasserstoffe aus Amylalkohol erhobenen Bedenken näher zu prüfen, unterwarf Wurtz (2) 6 Kilogr. käuflichen Amylalkohol der fractionirten Destillation. Es wurden daraus nur 30 Grm. ( $\frac{1}{2}$  pC.) Hexylalkohol gewonnen. Andererseits lieferte 1 Kilogr. reiner Amylalkohol durch Zersetzung mit 2 Kilogr. Chlorzink 135 Grm. Amylen (Siedepunkt 35 bis  $50^\circ$ ) und 8 Grm. eines hauptsächlich aus Hexylen bestehenden Kohlenwasserstoffs (Siedepunkt 55 bis  $75^\circ$ ). Der reine Amylalkohol müßte danach 6 pC. Hexylalkohol enthalten haben, während im rohen nur  $\frac{1}{2}$  pC. gefunden wurde. Durch Destillation von Chlorzink mit einem Gemenge von Methyl- oder Aethylalkohol und Amylalkohol wurden keine entscheidenden Resultate erhalten.

Amylenhydrat.

Wurtz (3) hat ferner die Eigenschaften des aus jodwasserstoffs. Amylen mit Silberoxyd erhaltenen, dem Amylalkohol isomeren Amylenhydrats (4) näher ermittelt. Dasselbe zerfällt bei mehrstündigem Erhitzen auf  $200^\circ$  in

(1) Wurtz (Bull. soc. chim. V, 462) läßt, wie schon S. 493 erwähnt, die Frage unentschieden, ob dieser Kohlenwasserstoff identisch oder nur isomer mit Amylen ist. Nach seiner Bildungsweise hält Er es für wahrscheinlicher, daß derselbe als Aethylallyl,  $C_4H_6$ ,  $C_6H_6$ , zu betrachten sei und nicht als Aethylenpropylen, weil in letzterem Fall neben Jodäthyl auch jodwasserstoffs. Propylen entstehen müsse, welches nicht aufzufinden war. — (2) Compt. rend. LVII, 392; Bull. soc. chim. V, 463; Ann. Ch. Pharm. CXXVIII, 316; Zeitschr. Chem. Pharm. 1863, 695; Chem. Centr. 1863, 922. — (3) Compt. rend. LVI, 715; Instit. 1863, 113; Ann. Ch. Pharm. CXXVII, 286; Zeitschr. Chem. Pharm. 1863, 287; J. pr. Chem. XC, 246; Chem. Centr. 1863, 602. — (4) Vgl. Jahresber. f. 1862, 448.

Amylen-  
hydrat.

Amylen und Wasser; durch Jodwasserstoffsäure schon bei gewöhnlicher Temperatur unter Bildung von bei 130° siedendem jodwasserstoffs. Amylen; mit Chlorwasserstoffsäure entsteht (bei 0°) chlorwasserstoffs. Amylen, dessen Siedepunkt um etwa 10° tiefer liegt als der des Chloramyls. Beim Vermischen von 2 At. Brom mit 1 Mol. Amylenhydrat in sehr niedriger Temperatur entsteht eine rothe Flüssigkeit, welche sich, sowie sie die gewöhnliche Temperatur annimmt, in Bromamylen und Wasser umsetzt; als secundäres Product entsteht etwas Bromwasserstoff. Mit Chlor bildet sich, neben anderen chlorhaltigen Producten (vermuthlich Chloramylen und seinen Derivaten), in Folge secundärer Einwirkung der entstandenen Salzsäure, chlorwasserstoffs. Amylen. Beim längeren Erhitzen von Amylenhydrat mit Essigsäure auf 100° erhält man Amylen neben sehr wenig (bei 125° siedendem) essigs. Amylen. Natrium löst sich im Amylenhydrat unter Entwicklung von Wasserstoff zu einer farblosen, halb durchscheinenden, schmelzbaren und der Formel  $C_{10}H_{10}, NaHO_2$  entsprechenden Masse, aus welcher durch Einwirkung von jodwasserstoffs. Amylen nach der Gleichung:  $C_{10}H_{10}, NaHO_2 + C_{10}H_{10}, HJ = C_{10}H_{10} + C_{10}H_{10}, H_2O_2 + NaJ$ , Amylen, Amylenhydrat und Jodnatrium entsteht. Wasser scheidet aus der Natriumverbindung wieder Amylenhydrat ab. Jodwasserstoffs. Amylen zerfällt mit Natrium vollständig in Amylen, Wasserstoff und Jodnatrium (Jodamyl liefert unter diesen Umständen bekanntlich das bei 158° siedende Amyl). Mit alkoholischer Kalilauge bildet sich Amylen neben Jodkalium; mit Ammoniak findet analoge Zersetzung statt, aber gleichzeitig bildet sich eine Base von der Zusammensetzung des Amylamins. Die Amylenderivate unterscheiden sich demnach von den entsprechenden isomeren Amylverbindungen wesentlich darin, dafs aus ersteren mit grofser Leichtigkeit Amylen abgeschieden wird. — Caproylen (Hexylen) bildet nach Wurtz mit Jodwasserstoffsäure die Verbindung  $C_{12}H_{12}, HJ$ , welche



Amylen-  
hydrat.

mit Silberoxyd und Wasser, neben regenerirtem Caproylen, das bei 130° siedende Caproylenhydrat,  $C_{12}H_{12}$ ,  $H_2O_2$ , liefert. Caprylen (Octylen) vereinigt sich ebenfalls mit Jodwasserstoff, aber die Verbindung giebt mit Silberoxyd keinen sauerstoffhaltigen Körper, sondern nur Caprylen.

Berthelot (1) hat Versuche angestellt, um zu ermitteln, ob das Amylenhydrat sich wirklich wie ein Alkohol verhalte. Dasselbe bildet sich zwar durch Einwirkung von Schwefelsäure auf Amylen, aber nur in geringer Menge; fast die ganze Quantität des letzteren verwandelt sich dabei in die polymeren Formen oder in eine der Isäthionsäure analoge Säure. Salzs. Amylen,  $C_{10}H_{10}$ ,  $HCl$ , erhält man dagegen leicht und schon in der Kälte durch Auflösen des Amylens in 4 Vol. wasserfreiem, mit salzs. Gas gesättigtem Alkohol, Verdünnen mit Wasser nach 24 Stunden und Destillation der aufschwimmenden Schicht. Dieselbe riecht ähnlich dem Chloräthylen, siedet bei 85° und zerfällt (bei 80 bis 100ständigem Erhitzen auf 120 bis 150°) mit wässerigem Kali in Amylen als Hauptproduct und Amylenhydrat als Nebenproduct; mit benzoës. Natron entsteht Amylen und viel benzoës. Amyl, mit essigs. Natron etwas mehr Amylen und essigs. Amyl. Bei Anwendung von benzoës. Natron unter Zusatz von Alkohol wurden Amylen, Aether, etwas Amylenhydrat und benzoës. Aethyl erhalten. Das aus gewöhnlichem Amylalkohol abstammende Chloramyl liefert mit Kalihydrat ebenfalls Amylen, mit benzoës. Natron viel benzoës. Amyl, neben wenig Amylen, und mit essigs. Natron etwas Amylen und essigs. Amyl, aus welchem wieder Amylalkohol von den ursprünglichen Eigenschaften erhalten werden konnte. Das künstlich dargestellte Amylenhydrat bildet demnach mit Sauerstoff- und Wasserstoffsäuren ebensowohl Aether-

(1) Compt. rend. LVI, 700; Ann. Ch. Pharm. CXXVII, 69; Zeitschr. Chem. Pharm. 1863, 291; J. pr. Chem. XC, 244; Chem. Centr. 1863, 662.

arten, wie der durch Gährung entstehende Amylalkohol, und ebenso zeigen die Wasserstoffsäureäther ein Verhalten, welches sich nur darin unterscheidet, daß das Amylen aus den Verbindungen des künstlichen Alkohols in größerer Menge auftritt. Das aus dem Kohlenwasserstoff  $C_{10}H_{12}$  abgeleitete Chlortür,  $C_{10}H_{11}Cl$ , nähert sich seinem Siedepunkt nach mehr dem Chloramyl aus Gährungs-Amylalkohol, ebenso wie das aus dem Kohlenwasserstoff  $C_{12}H_{14}$  dargestellte Chlorcaproyl,  $C_{12}H_{13}Cl$ , sofern letzteres nach Berthelot beim Erhitzen mit essigs. Natron in Caproylen und vorwaltendes essigs. Caproyl zerfällt. — Wurtz (1) hebt bezüglich dieser Beobachtungen Berthelot's hervor, daß Er selbst schon die Umwandlung des jodwasserstoffs. Amylens durch essigs. Silber in Amylen und in eine dem essigs. Amyl isomere, aber nicht wie dieses riechende Flüssigkeit beschrieben habe und daß demnach aus seinen eigenen Versuchen schon die Eigenschaft des Amylenhydrats hervorgehe, den zusammengesetzten Aethern analoge Verbindungen zu bilden. Auch habe Berthelot das aus Amylen dargestellte chlorwasserstoffs. und bromwasserstoffs. Amylen als mit Chlor- und Bromamyl identische Körper und ebenso das Amylenhydrat nicht als wesentlich verschieden von dem gewöhnlichen Amylalkohol, sondern nur als eine wahrscheinlich optisch-inactive Modification betrachtet. — Berthelot (2) bemerkt hierzu, daß Er nicht beabsichtigt habe, die schon von Wurtz bewiesene Isomerie darzuthun, wohl aber nachzuweisen, daß das chlorwasserstoffs. Amylen und das Chloramyl sich nicht durch die Natur, sondern nur durch die relative Menge der Zersetzungsproducte unterscheiden und daß

Amylen-  
hydrat.

(1) Compt. rend. LVI, 793; Instit. 1863, 188; Ann. Ch. Pharm. CXXVII, 286; Zeitschr. Chem. Pharm. 1863, 298; J. pr. Chem. XC, 248; Chem. Centr. 1863, 664. — (2) Compt. rend. LVI, 844; Instit. 1863, 188; Bull. soc. chim. V, 508; Ann. Ch. Pharm. CXXVII, 287; Zeitschr. Chem. Pharm. 1863, 306; J. pr. Chem. XC, 250; Chem. Centr. 1863, 666.

auch das Amylenhydrat sich analog dem Amylalkohol und als wahrer Alkohol verhalte.

*Amylenhydrat.* Bei der Behandlung von jodwasserstoffs. Amylen mit feuchtem Silberoxyd entsteht, nach einer weiteren Mittheilung von Wurtz (1), neben Amylen und Amylenhydrat ein bei 163° siedender Körper in bald größerer bald geringerer Menge. Derselbe bildet eine aromatisch riechende, in Wasser unlösliche Flüssigkeit von dem spec. Gew. 0,909 bei 0°. Er hat die Zusammensetzung des Amyläthers,  $C_{20}H_{22}O_2$ , ist jedoch damit nicht identisch, sondern isomer. Wurtz bezeichnet ihn als *Biamylenhydrat*,  $\left. \begin{matrix} C_{10}H_{10} \\ C_{10}H_{10} \end{matrix} \right\} H_2O_2$ , um anzudeuten, daß er die Elemente von 2 Mol. Amylen und von 1 Mol. Wasser enthält und um denselben von dem ( $C_{20}H_{20}$  enthaltenden) Diamylen- oder Paramylenhydrat zu unterscheiden. Das Biamylenhydrat verhält sich zum Amyloxyd (Amyläther) wie das Amylenhydrat zum Amylalkohol. Mit Jodwasserstoffsäure zerfällt es in jodwasserstoffs. Amylen und in Wasser; bei längerem Erhitzen für sich auf 180 bis 200° in Amylen und Amylenhydrat. — *Essigs. Amylen*,  $C_{10}H_{10}, C_4H_4O_4$ , wie es durch Einwirkung von jodwasserstoffs. Amylen auf ein erkaltetes Gemisch von essigs. Silber und Aether sich bildet, ist eine vollkommen neutrale, gegen 125° siedende Flüssigkeit, die bei längerem Erhitzen auf 200° größtentheils in Amylen und Essigsäure zerfällt. Es erklärt sich hieraus, warum diese Verbindung durch Erhitzen von Essigsäure mit Amylen nicht erhalten werden kann. *Chlorwasserstoffs. Amylen*,  $C_{10}H_{10}, HCl$ , siedet gegen 90° und hat bei 0° das spec. Gew. 0,883; die Bestimmung der Dampfdichte bei 193° ergab die Zahl 3,58 (ber. 3,688); bei sehr hohen Temperaturen (291° und darüber) erhält man Zahlen, die

(1) Compt. rend. LVII, 479; Bull. soc. chim. V, 502; Zeitschr. Chem. Pharm. 1868, 559; Ann. Ch. Pharm. CXXIX, 365; Chem. Centr. 1864, 282; J. pr. Chem. XCII, 17.

etwa halb so groß sind, sofern unter diesen Umständen die Verbindung vollständig in Amylen und in Chlorwasserstoff zerfällt. Beim Erkalten findet wieder eine theilweise Vereinigung beider statt (vgl. auch S. 514).

Amylen löst sich nach Carius (1) leicht in wässriger unterchloriger Säure unter Bildung von Amylenoxychlorid,  $C_{10}H_{11}ClO_2$  (Amylenchlorhydrat oder auch chlorwasserstoffs. Amylglycol), das sich nach folgendem Verfahren leicht darstellen läßt. Man fügt einer Lösung von unterchloriger Säure von 1 bis 2 pC. Gehalt, der auch Quecksilberoxychlorid und überschüssiges Quecksilberoxyd beigemengt ist, in einem mit eingeschliffenem Stöpsel versehenen Gefäße allmähig etwas mehr als 1 Mol. Amylen auf 2 At. des angewendeten Chlors unter Abkühlung und öfterem Schütteln zu. Nach dem Verschwinden des Geruchs der unterchlorigen Säure wird die wässrige Lösung des Amylenoxychlorids filtrirt, durch Schwefelwasserstoff von gelöstem Quecksilber befreit und nach dem Neutralisiren mit kohlens. Natron mit Aether geschüttelt. Die ätherische, mittelst kohlens. Kali entwässerte Lösung hinterläßt nach dem Verjagen des Aethers im Wasserbad das Amylenoxychlorid als farbloses, durch Stehen über Schwefelsäure und einmalige Destillation zu reinigendes Liquidum. Es riecht stark, an Valeriansäure erinnernd, ist schwerer als Wasser und leicht darin löslich. Durch Salze wird es aus der wässrigen Lösung gefällt. Es destillirt leicht mit Wasserdämpfen über, siedet im ganz reinen Zustande bei  $155^{\circ}$  und hat die Dampfdichte 4,245 (gef. 4,218). Es löst reichlich Quecksilberchlorid und läßt sich aus dieser Lösung durch Destillation nicht ohne Zersetzung trennen, sofern beim Erhitzen (auch der wässrigen Lösung) Quecksilberchlorür entsteht. Durch Kalilauge wird es in Chlorkalium und Amylenoxyd zersetzt.

Amylen-  
oxychlorid.

(1) In der S. 385 angef. Abhandl.

Hexyl- und  
Hexylenver-  
bindungen.

J. A. Wanklyn und E. Erlenmeyer (1) haben Näheres mitgetheilt über die im Jahresbericht f. 1861, 731 nach vorläufigen Notizen erwähnten, aus Mannit entstehenden Hexyl- (oder Caproyl-)Verbindungen. Dieselben sind nicht identisch, sondern nur isomer mit den Hexylverbindungen, welche aus dem eigentlichen, von Cahours und Pelouze (2) dargestellten Hexylalkohol hervorgehen; sie verhalten sich zu letzterem wie die Wurtz'schen Amylenverbindungen (3) zu dem eigentlichen Amylalkohol und seinen Derivaten. Wanklyn und Erlenmeyer bezeichnen die aus dem Mannit sich bildenden Körper als  $\beta$  Hexylverbindungen. —  $\beta$  Hexyljodür,  $C_{12}H_{13}J$ , wird durch Destillation von (nicht mehr als 24 Grm.) Mannit mit (300 CC.) bei  $126^{\circ}$  siedender Jodwasserstoffsäure in einem raschen Kohlensäurestrom erhalten. Die übergehende schwere Flüssigkeit wird, nach dem Waschen mit schwefligr. Natron und mit Wasser, in einem Strom von Wasserdampf destillirt und bildet dann ein farbloses, wie Jodamyl riechendes Liquidum von dem spec. Gew. 1,4447 bei  $0^{\circ}$  und 1,3812 bei  $50^{\circ}$ , wonach der Expansionscoefficient für  $50^{\circ} = 0,0460$  (etwa  $\frac{1}{4}$  von dem der Gase) ist. Es siedet unter dem Druck von 0,752 M. bei  $167^{\circ},5$ , indem dabei nur ein geringer Theil (1 bis 2 pC.) sich zersetzt. Bevor das Product durch Destillation im Wasserdampf gereinigt ist, erleidet es beim Sieden eine weit stärkere Zersetzung. Am Licht färbt sich das  $\beta$  Hexyljodür nur sehr langsam; beim Erhitzen in einer zugeschmolzenen Röhre auf  $230^{\circ}$  zerfällt es nach und nach unter Abscheidung von Jod, aber ohne Gasentwicklung. Es ist fast

(1) Chem. Soc. J. [2] I, 221; Zeitschr. Chem. Pharm. 1863, 274; Arch. Pharm. [2] CXVI, 111; im Ausz. Ann. ch. phys. [3] LXVIII, 503; Chem. Centr. 1863, 657; J. pr. Chem. LXXXIX, 428; Bull. soc. chim. V, 564. — (2) Jahresber. f. 1862, 410 und S. 527 dieses Berichts. — (3) Auch Wurtz (Bull. soc. chim. V, 566) betrachtet die oben beschriebenen Hexylverbindungen als die wahren Homologen des Amylenhydrats und jodwasserstoff. Amylens.

unlöslich in Wasser, löslich in starker Essigsäure und in Aether, mischbar mit etwa dem gleichen Vol. absoluten Alkohols. Bei gelindem Erwärmen mit alkoholischer Kalilauge zerfällt es der Hauptmasse nach in Hexylen, Wasser und Jodkalium; mit Wasser entsteht bei etwa 190° ebenfalls Hexylen, neben Jodwasserstoff, jedoch bleibt stets auch bei Erneuerung des Wassers ein Theil des Hexyljodürs unzersetzt. Mit 4 Vol. concentrirter Essigsäure auf 160° erhitzt, erfolgt keine Zersetzung; erwärmt man aber eine Mischung von Essigsäure, essigs. Blei und Hexyljodür in einer Retorte, so entsteht neben Hexylen eine reichliche Menge von Jodblei. In Berührung mit Quecksilber dem Sonnenlicht ausgesetzt bildet sich, wahrscheinlich nach der Gleichung:  $2 \text{C}_{12}\text{H}_{13}\text{J} + \text{Hg}_2 = \text{Hg}_2\text{J}_2 + \text{C}_{12}\text{H}_{12} + \text{C}_{12}\text{H}_{14}$ , Jodquecksilber und eine bei etwa 70° siedende Flüssigkeit. Durch Einwirkung von Natrium bei 100° entsteht dieselbe Flüssigkeit, neben viel Wasserstoff, nach den Gleichungen:  $2 \text{C}_{12}\text{H}_{13}\text{J} + \text{Na}_2 = \text{C}_{12}\text{H}_{12} + \text{C}_{12}\text{H}_{14} + 2 \text{NaJ}$  und  $2 \text{C}_{12}\text{H}_{13}\text{J} + \text{Na}_2 = 2 \text{C}_{12}\text{H}_{12} + \text{H}_2 + 2 \text{NaJ}$ . Oxals. Silber (lufttrocken oder in Berührung mit Wasser oder Aether) liefert neben freier Oxalsäure und Jodsilber eine reichliche Menge von Hexylen:  $2 \text{C}_{12}\text{H}_{13}\text{J} + \text{C}_4\text{Ag}_2\text{O}_8 = \text{C}_4\text{H}_2\text{O}_8 + 2 \text{AgJ} + 2 \text{C}_{12}\text{H}_{12}$ . Gleichzeitig tritt in Folge einer anderen Reaction etwas Hexylalkohol auf. Mit Zink und Wasser (oder Alkohol) zerfällt das Hexyljodür bei 160 bis 170° in Hexylen und in Hexylwasserstoff. Mit Silberoxyd und Wasser zerfällt ein Theil nach der Gleichung:  $2 \text{C}_{12}\text{H}_{13}\text{J} + \text{Ag}_2\text{O}_2 = 2 \text{C}_{12}\text{H}_{12} + 2 \text{HO} + 2 \text{AgJ}$ , unter Bildung von Hexylen; ein anderer Theil liefert Hexylalkohol:  $\text{C}_{12}\text{H}_{13}\text{J} + \text{AgHO}_2 = \text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{O}_2 + \text{AgJ}$ , und ein dritter giebt Hexyläther:  $2 \text{C}_{12}\text{H}_{13}\text{J} + \text{Ag}_2\text{O}_2 = (\text{C}_{12}\text{H}_{13})_2\text{O}_2 + 2 \text{AgJ}$ . Stets bleibt auch hier ein Theil Hexyljodür unzersetzt. Beim vorsichtigen Vermischen von 6 Th. Brom mit 10,6 Th. Hexyljodür wird unter heftiger Einwirkung Jod abgeschieden und es entsteht eine Flüssigkeit (von dem spec.

Hexyl- und  
Hexylenver-  
bindungen.

Hexyl- und  
Hexylenver-  
bindungen.

Gew. 1,375 bei 11°), welche wahrscheinlich ein Gemenge von  $C_{12}H_{18}Br_2$  mit  $C_{12}H_{18}Br$  ist. — Das *Hexylen*,  $C_{12}H_{18}$ , wie es durch Erhitzen des Jodürs mit Kali und Alkohol auf 100° erhalten wird, ist eine leicht bewegliche, wie Amylen riechende Flüssigkeit von dem Siedepunkt 68 bis 70° und der Dampfdichte 2,9022 (gef. 2,88 und 2,97). Mit Schwefelsäure (99,3 pC.  $SHO_4$  enthaltend) mischt sich das Hexylen unter starker Erhitzung und Entwicklung von schwefliger Säure. Beim Verdünnen mit Wasser scheidet dann die rothbraune Mischung ein dickes Oel von der Zusammensetzung des Parahexylens ab. Schüttelt man dagegen das Hexylen mit Schwefelsäure, welche mit  $\frac{1}{3}$  Vol. Wasser verdünnt ist, so bildet sich nach und nach Hexylschwefelsäure und durch Wasser wird nun aus der gelben Lösung kein Parahexylen, sondern  $\beta$  Hexylalkohol abgeschieden; die wässrige Lösung enthält indessen noch Hexylschwefelsäure. Erhitzt man Hexylen mit Jodwasserstoffsäure (Siedep. 126°) einige Stunden auf 170°, so entsteht wieder  $\beta$  Hexyljodür. Bromwasserstoffsäure (von dem spec. Gew. 1,37) scheint sich nur langsam mit Hexylen zu verbinden. — *Hexylenbromür*,  $C_{12}H_{18}Br_2$ , entsteht unter sehr heftiger Reaction beim Zusammenbringen von Hexylen mit einem geringen Ueberschuß an Brom. Das durch Schütteln mit verdünntem Kali gereinigte Product ist ein schweres Oel, welches mit gewissen unorganischen Salzen krystallinische Verbindungen eingeht. — Den  $\beta$  *Hexylalkohol*,  $C_{12}H_{24}O_2$ , erhält man entweder durch Behandlung von Hexyljodür mit Silberoxyd und Wasser, oder zweckmäßiger durch Schütteln von Hexylen mit dem gleichen Vol. Schwefelsäure (etwa 87 pC.  $SHO_4$  enthaltend). Nach einer Stunde wird die Flüssigkeit mit 20 bis 30 Vol. Wasser verdünnt und der Destillation unterworfen. Der übergegangene ölartige, nicht entfernt nach Fuselöl riechende Alkohol ist mit entwässertem Kupfervitriol zu trocknen. Er siedet unter dem Druck von 0,755 M. bei 137° und hat das spec. Gew. bei 0° =

0,8327; bei  $16^{\circ} = 0,8209$ ; bei  $99^{\circ} = 0,7482$ . 100 Vol. Hexyl- und Hexylenverbindungen. von  $0^{\circ}$  dehnen sich demnach auf etwa 112 Vol. von  $100^{\circ}$  aus. Mit Natrium entsteht unter Wasserstoffentwicklung eine bei  $100^{\circ}$  gallertartige, bei gewöhnlicher Temperatur feste Masse, welche bei Behandlung mit Wasser wieder den Alkohol giebt. Vermischt man unter guter Abkühlung den  $\beta$  Hexylalkohol mit 2 Vol. concentrirter Schwefelsäure, so scheidet die Lösung nach 24 Stunden auf Zusatz von Wasser Parahexylen als öartiges Liquidum ab; die wässrige Lösung enthält dann keine Spur Hexylschwefelsäure. Bei kürzerer Einwirkung oder mit schwächerer Säure entsteht dagegen *Hexylschwefelsäure*,  $C_{12}H_{13}, H, S_2O_8$ . Am besten erhält man diese Säure durch Schütteln von Hexylen mit Schwefelsäure (von 87 pC.  $SHO_4$ ) und Verdünnen der Lösung mit 5 Vol. Wasser. Die von dem aufschwimmenden Hexylalkohol getrennte Flüssigkeit liefert durch geeignete Behandlung die in Alkohol löslichen Salze  $C_{12}H_{13}KS_2O_8$  und  $C_{12}H_{13}BaS_2O_8$ . Der durch Einwirkung von feuchtem Silberoxyd auf das Jodür entstehende  $\beta$  *Hexyläther*,  $(C_{12}H_{13})_2O_2$ , ist ein gelbliches, dickes, zwischen  $203^{\circ},5$  und  $208^{\circ},5$  siedendes Liquidum, welches von beigemengtem Jodür nur schwierig durch längeres Erhitzen im Kohlensäurestrom zu befreien ist.  $\beta$  *Hexylwasserstoff*,  $C_{12}H_{14}$ , bildet sich beim Erhitzen von Hexyljodür mit Zink und Alkohol und wird von beigemengtem Hexylen durch Schütteln mit concentrirter Schwefelsäure oder durch Behandlung mit Brom getrennt. Er siedet bei  $68^{\circ},5$  bis  $70^{\circ}$  unter dem Druck von 0,753 M. und hat das spec. Gew. 0,6645 bei  $16^{\circ},5$ . Von Brom oder Chlor wird dieser Kohlenwasserstoff nur schwierig angegriffen. — *Essigs. Hexyl*,  $C_{16}H_{16}O_4$ , erhält man, nach Erlenmeyer und Wanklyn (1), durch Destillation der Auflösung von Hexylen oder Hexylalkohol in Schwefelsäure mit 8 bis 10

(1) Zeitschr. Chem. Pharm. 1864, 101; Chem. News IX, 209.



Hexyl- und  
Hexylenver-  
bindungen.

Vol. Eisessig als farblose, in Wasser unlösliche, nach Palmrosenöl riechende Flüssigkeit. Es siedet bei 155 bis 157° unter dem Druck von 0,787 M., hat das spec. Gew. 0,8778 bei 0°, 0,8310 bei 50° und den Ausdehnungscoefficienten 0,0563 für 50°. Durch weingeistige Kalilösung (oder durch eine Lösung von Natrium in Hexylalkohol) wird es vollkommen in essigs. Kali und Hexylalkohol zerlegt, ohne daß dabei Hexylen entsteht. Beim Erhitzen für sich auf 220° erleidet es nicht die geringste Veränderung. Diefß spricht nicht für die von Wurtz vermuthete Homologie des  $\beta$  Hexylalkohols mit dem Amylenhydrat. — Durch Einwirkung von zweifach-chroms. Kali und verdünnter Schwefelsäure verwandelt sich der  $\beta$  Hexylalkohol, nach einer weiteren Mittheilung von Wanklyn und Erlenmeyer (1), in  $\beta$  Hexylaldehyd und bei weiterer Oxydation (ohne Bildung von Capronsäure) in Buttersäure, Kohlensäure und Wasser. Fügt man der erhitzten Mischung von zweifach-chroms. Kali und Schwefelsäure nach und nach  $\beta$  Hexylalkohol zu, so geht unter heftiger Einwirkung  $\beta$  Hexylaldehyd,  $C_{12}H_{22}O_2$ , als scharf und durchdringend riechendes Oel über, welches durch nochmalige Destillation mit dem chroms. Salz und Schwefelsäure, Schütteln mit wässerigem Kali und Entwässern mit kohlen-s. Kali gereinigt wird, Der  $\beta$  Hexylaldehyd siedet constant bei 127° (bei 0,761 M. B.); sein spec. Gew. ist bei 0° = 0,8298, bei 50° = 0,7846; der Expansionscoefficient für 50° also = 0,0576. Er bildet mit zweifach-schweflgs. Natron eine feste Verbindung, welche durch siedendes Wasser unter Abscheidung des Aldehyds zer-setzt wird. Er nimmt an der Luft keinen Sauerstoff auf, reducirt nicht salpeters. Silberoxydammoniak und läßt sich durch Natriumamalgam weder in Hexylalkohol noch durch Oxydation in Capronsäure verwandeln. Bei wieder-

(1) Chem. Soc. J. [2] I, 307; Ann. ch. phys. [4] I, 254; Chem. Centr. 1864, 28, 421; ausführl. Zeitschr. Chem. Pharm. 1863, 564.

holter Destillation mit zweifach-chroms. Kali und Schwefelsäure spaltet sich derselbe in Buttersäure, Essigsäure, Kohlensäure und Wasser, deren Verhältniß je nach den Bedingungen ein veränderliches ist. Erlenmeyer und Wanklyn deuten noch an, daß der  $\beta$  Hexylaldehyd möglicherweise mit Williamson's Methylvaleryl (1) oder mit Friedel's (2) Aethylbutyryl identisch sei und daß vielleicht eine Beziehung desselben zum Traubenzucker existire, erkennbar in nachstehenden Formeln :

Hexyl- und  
Hexylenver-  
bindungen.

Aethylbutyryl	Methylvaleryl	Traubenzucker	
$C_4H_9$	$C_5H_9$	$C_6H_{12}(HO)_2$	$C_6H_{12}(HO)_2$
$C_5O_2$	$C_5O_2$	$C_5O_2$	$C_5O_2$
$C_6H_7$	$C_6H_9$	$C_6H_4(HO)_2$	$C_6H_5(HO)_4$
		oder	

Durch Einwirkung von salzs. Gas auf  $\beta$  Hexylalkohol bei  $100^\circ$  entsteht ein bei  $120^\circ$  siedendes Chlorür  $C_{12}H_{18}Cl$ , welches mit weingeistigem Kali unter Bildung von Hexylen zerfällt.

J. Pelouze und A. Cahours (3) haben Ihre schon im Jahresber. f. 1862, 410 vorläufig erwähnte Untersuchung der in den amerikanischen Steinölen enthaltenen Kohlenwasserstoffe nun ausführlich veröffentlicht. Durch fractionirte Destillation, successive Behandlung der Destillate mit concentrirter Schwefelsäure, kohlens. Natron und

Kohlen-  
wasserstoffe  
des amerika-  
nischen  
Steinöls.

(1) Jahresber. f. 1851, 512. — (2) Jahresber. f. 1858, 295. — (3) Ausführl. Ann. ch. phys. [4] I, 5; vorl. Anzeigen bezüglich der acht ersten Kohlenwasserstoffe und der aus dem Caproylalkohol sich ableitenden Verbindungen : Compt. rend. LVI, 505; Instit. 1863, 89; Bull. soc. chim. V, 228; Ann. Ch. Pharm. CXXVII, 190; Zeitschr. Chem. Pharm. 1863, 225; J. pr. Chem. LXXXIX, 359; Chem. Centr. 1863, 680; bezüglich der vier letzten Kohlenwasserstoffe : Compt. rend. LVII, 62; Instit. 1863, 228; Bull. soc. chim. V, 408; N. Arch. ph. nat. XVII, 386; Ann. Ch. Pharm. CXXIX, 87; Zeitschr. Chem. Pharm. 1863, 459; J. pr. Chem. XCI, 98; Chem. Centr. 1863, 632; 1864, 329. Um größere Vollständigkeit und Uebersichtlichkeit zu erzielen, sind die schon im Jahresber. f. 1862, 410 enthaltenen vorläufigen Angaben über Caproylwasserstoff und seine Derivate dem obigen Bericht nochmals einverleibt.

Kohlen-  
wasserstoffe  
des amerik.  
Steinöls.

Chlorcalcium und schließliche Rectification über Natrium wurden die nachstehenden Glieder der Sumpfgas-Reihe  $C_{2n}H_{2n+2}$  isolirt :

	Formel	Spec. Gew. im flüssigen Zustand	Siede- punkt	Dampfdichte gef. berechn.	
Butylwasserstoff	$C_4H_{10}$	0,600 b. 0°	gegen 0°	—	—
Amylwasserstoff	$C_{10}H_{22}$	0,628 b. 18°	80°	2,557	2,585
Caproylwasserstoff	$C_{12}H_{26}$	0,669 —	68°	3,055	3,029
Oenanthylwasserstoff	$C_{14}H_{30}$	0,699 bei 16°	92-94°	3,600	3,521
Caprylwasserstoff	$C_{16}H_{34}$	0,726 bei 15°	116-118°	4,010	4,015
Pelargylwasserstoff	$C_{18}H_{38}$	0,741 —	136-138°	4,541	4,508
Rutylwasserstoff	$C_{20}H_{42}$	0,757 b. 16°	158-162°	5,040	5,001
Undecylwasserstoff	$C_{22}H_{46}$	0,766 —	180-182°	5,458	5,496
Laurylwasserstoff	$C_{24}H_{50}$	0,778 b. 20°	198-200°	5,972	5,987
Cocinylwasserstoff	$C_{26}H_{54}$	0,796 b. 17°	218-220°	6,569	6,481
Myristylwasserstoff	$C_{28}H_{58}$	0,809 b. 20°	236-240°	7,019	6,974
Benylwasserstoff	$C_{30}H_{62}$	0,825 b. 19°	258-262°	7,526	7,467
Palmitylwasserstoff	$C_{32}H_{66}$	—	gegen 280°	8,078	7,961

Caproyl- und Amylwasserstoff bilden die Hauptbestandtheile der amerikanischen Erdöle; die übrigen Kohlenwasserstoffe (unter welchen Benzol oder seine Homologen fehlen) sind nur in geringerer Menge darin enthalten. Alle werden von Chlor angegriffen, indem als erstes Product die Chlorverbindung des Alkoholradicals entsteht. — *Butyl-(Tetryl-)wasserstoff*,  $C_4H_{10}$ , wurde in dem flüchtigsten, bei 5 bis 10° siedenden Theil durch die Bildung von *Chlorbutyl*,  $C_4H_9Cl$  (Siedep. 65-70°), nachgewiesen. Dieses lieferte mit alkoholischer Kalilauge bei 100° neben anderen Producten ein Gas, welches von Brom zu einer bei 163 bis 165° siedenden Flüssigkeit von der Formel des Brombutylens,  $C_4H_8Br_2$ , absorbirt wurde. *Amyl-(Pentyl-)wasserstoff*,  $C_{10}H_{22}$ , beträgt  $\frac{1}{6}$  bis  $\frac{1}{7}$  mancher Erdölproben und ist identisch in allen seinen Eigenschaften mit dem durch Einwirkung von Zink auf Jodamyl erhaltenen. Brom, rauchende Schwefelsäure und Salpetersäure sind ohne Einwirkung; Chlor wird davon mit Leichtigkeit absorbirt, indem (neben chlorreicheren Producten) bei 98 bis 103° siedendes *Chloramyl*,  $C_{10}H_{21}Cl$  entsteht. Letzteres verwan-

delt sich in alkoholischer Lösung mit Einfach-Schwefelkalium in Schwefelamyl, mit Ammoniak in Amylamin und mit Kalihydrat in Amylen. *Caproyl-(Hexyl-)wasserstoff*,  $C_{12}H_{24}$ , ist, wie erwähnt, der Hauptbestandtheil des Erdöls. Er ist eine farblose, leicht bewegliche, schwach ätherartig riechende Flüssigkeit, unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether, Holzgeist, Fuselöl, Aceton und mischbar in allen Verhältnissen mit Chloräthylen und Schwefelkohlenstoff. Er löst mit Leichtigkeit feste und flüssige Fette und Fettsäuren, Aethyl, Wachs, Paraffin, Naphtalin, Nitrobenzol und Campher, aber kaum Bernsteinsäure und ihre Homologen. Nicotin mischt sich damit in allen Verhältnissen, Anilin nur in der Wärme, sauerstoffhaltige Basen sind darin unlöslich. Jod löst sich mit intensiver violettrother Farbe; Jodoform, Benzoësäure und Benzoin lösen sich kaum in der Kälte, reichlicher beim Erhitzen; Colophonium, Copal, Animeharz lösen sich selbst in der Siedehitze nur spurweise. Dieser Kohlenwasserstoff ist demnach als Leuchtmaterial und zur Entfernung von Fettflecken, aber nicht zur Bereitung von Firnissen verwendbar. Concentrirte Säuren sind ohne Einwirkung. Durch Behandlung mit Chlor, zuerst im zerstreuten Licht, später unter Erwärmung und im Sonnenlicht entstehen aus dem Caproylwasserstoff durch Substitution folgende Chlorverbindungen, von denen die drei ersten farblos und ziemlich dünnflüssig sind; die letzte ist bernsteingelb, campherartig riechend, von der Consistenz eines fetten Oels und sehr beständig.

Kohlen-  
wasserstoffe  
des amerik.  
Steinöls.

		Siedep.	Spec. Gew.
Chlorcaproyl . . . . .	$C_{12}H_{23}Cl$	125-128°	0,892 b. 16°
Einfach-gechlortes Chlorcaproyl	$C_{12}H_{21}Cl_2$	180-184°	1,087 b. 20°
Zweifach-gechlortes Chlorcaproyl	$C_{12}H_{19}Cl_3$	215-218°	1,193 b. 21°
Dreifach-gechlortes Chlorcaproyl	$C_{12}H_{17}Cl_4$	—	—
Fünffach-gechlortes Chlorcaproyl	$C_{12}H_5Cl_5$	285-290°	1,598 b. 20°

Bei 15 bis 20stündigem Erhitzen des Chlorcaproyls mit alkoholischer Kalilösung auf 100° entsteht ein complexer, ölartiger Körper, aus welchem durch Destillation *Caproylen*

Kohlen-  
wasserstoffe  
des amerik.  
Steinöls.

oder *Hexylen*,  $C_{12}H_{22}$ , als bei 68 bis 70° siedende Flüssigkeit von dem spec. Gew. 0,709 bei 12° abgeschieden werden kann. Das daraus durch directe Verbindung erhaltene *Bromhexylen*,  $C_{12}H_{22}Br_2$ , hat das spec. Gew. 1,582 bei 19° und siedet bei 192 bis 198°. Durch Erhitzen von Chlorcaproyl mit einer weingeistigen Lösung von Einfach-Schwefelkalium entsteht *Caproylsulfür*,  $C_{12}H_{22}S$ , als farbloses, übelriechendes, bei 230° siedendes Liquidum, welches nach der Entfernung des Alkohols durch Wasser abgeschieden wird. Mit Schwefelwasserstoff-Schwefelkalium erhält man in analoger Weise *Caproylmercaptan*,  $C_{12}H_{24}S_2$ , welches bei 145 bis 148° siedet, mit Quecksilberoxyd eine unangenehm riechende klebrige und mit Alkalimetallen weisse krystallisirbare Verbindungen giebt. Durch Salpetersäure wird es in eine syrupartige Säure verwandelt, deren Barytsalz,  $C_{12}H_{22}BaS_2O_6$ , und Bleisalz,  $C_{12}H_{22}PbS_2O_6$ , aus Alkohol in perlmutterglänzenden Schuppen krystallisiren. Mit einer alkoholischen Lösung von Cyankalium liefert das Chlorcaproyl bei 24stündigem Erhitzen auf 100 bis 110° ein braunes Oel (unreines Cyancaproyl), welches beim Kochen mit Kali unter Ammoniakentwicklung in eine ölarartige, aromatisch riechende Säure von der Zusammensetzung der Oenanthylsäure,  $C_{14}H_{24}O_4$ , übergeht. *Schwefelcyancaproyl*,  $C_2N$ ,  $C_{12}H_{22}$ ,  $S_2$ , entsteht bei mehrstündigem Erhitzen von Chlorcaproyl mit einer weingeistigen Lösung von Schwefelcyankalium auf 100° als fast farblose übelriechende Flüssigkeit von dem Siedepunkt 215 bis 220° und dem spec. Gew. 0,922 bei 12°. Bei Anwendung von Jodkalium erhält man in analoger Weise *Jodcaproyl*,  $C_{12}H_{22}J$ , eine an der Luft braun werdende Flüssigkeit von dem Siedepunkt 172 bis 175° und dem spec. Gew. 1,431 bei 19°. Destillirt man Jodcaproyl mit cyans. Silber, so geht neben einer farblosen Flüssigkeit ein krystallinischer Körper über. Die erstere ist *cyano*.

*Caproyl*,  $C_{14}H_{26}NO_2 = \frac{C_2N}{C_{12}H_{22}} \{O_2$ , welches oberhalb 100°

siedet, sich nicht in Wasser aber in Alkohol und Aether löst und ähnlich wie das cyans. Aethyl aber schwächer riecht. Der krystallinische Körper ist *cyanus. Caproyl* von derselben procentischen Zusammensetzung. Mit wässerigem Ammoniak erstarrt das cyans. Caproyl zu *Caproylharnstoff*,  $C_{14}H_{16}N_2O_2$ , welcher aus Alkohol oder Aether in ausgebildeten Krystallen anschießt; Wasser erzeugt mit dem cyans. Caproyl ebenfalls eine krystallisirbare Verbindung, welche wahrscheinlich *Dicaproylharnstoff* ist. Beim Kochen mit Kali liefern diese Harnstoffe ölarartige Basen. Durch Einwirkung von Jodcaproyl auf essigs. Silber oder essigs. Kali entsteht *essigs. Caproyl*,  $C_4H_3(C_{12}H_{13})O_4$ , als farblose, gegen  $145^\circ$  siedende Flüssigkeit. Aus dieser erhält man durch Kochen mit Kalilauge den *Caproylalkohol*,  $C_{12}H_{14}O_2$ , der bei  $150$  bis  $152^\circ$  siedet, das spec. Gew.  $0,820$  bei  $17^\circ$  hat und dessen Geruch etwas an den des Fuselöls erinnert. In concentrirter Schwefelsäure löst sich der Caproylalkohol zum grösseren Theil auf unter Bildung von Caproylschwefelsäure, deren Barytsalz in fettglänzenden Schuppen krystallisirt. Mit Fünffach-Chlorphosphor liefert der Caproylalkohol Chlorcaproyl, welches in allen seinen Eigenschaften identisch ist mit dem durch Substitution aus dem Caproylwasserstoff erhaltenen. Erhitzt man Chlorcaproyl 24 Stunden lang mit weingeistigem Ammoniak auf  $100^\circ$ , so bildet sich neben Salmiak ein in Alkohol lösliches salzs. Salz, aus welchem durch Kalilauge eine ölarartige Base abgeschieden wird. Der grössere Theil dieser letzteren siedet bei  $125$  bis  $128^\circ$  und besteht aus Caproylamin; dann folgt bei  $190$  bis  $195^\circ$  Dicaproylamin und der über  $200^\circ$  siedende Theil enthält wahrscheinlich Tricaproylamin. Das *Caproylamin*,  $C_{12}H_{13}, H_2, N$ , ist ein farbloses, aromatisch und ammoniakalisch riechendes Liquidum, von ätzendem, brennendem Geschmack, dem Siedepunkt  $125$  bis  $128^\circ$  und dem spec. Gew.  $0,768$  bei  $17^\circ$ . Es mischt sich mit Alkohol, Holzgeist und Aether, löst sich ziemlich leicht in Wasser und wird aus diesem

Kohlen-  
wasserstoffe  
des amerik.  
Steinöls.

Kohlen-  
wasserstoffe  
des amerik.  
Steinöls.

durch Kali abgeschieden. Das salzs. Caproylamin,  $C_{12}H_{25}N$ , HCl, krystallisirt in farblosen Blättchen, das Platinsalz,  $C_{12}H_{25}N$ , HCl,  $PtCl_2$ , in dem Jodblei ähnlichen Schuppen. Das *Dicaproylamin*,  $(C_{12}H_{25})_2HN$ , wurde durch die Analyse der freien Base und des Platinsalzes nachgewiesen. — *Oenanthyl-(Heptyl-)wasserstoff*,  $C_{14}H_{28}$ , ist in dem bei 90 bis 96° siedenden Theil des Erdöls enthalten. Er wird wie die anderen Glieder der Reihe durch Brom, rauchende Schwefel- und Salpetersäure oder ein Gemenge beider nicht angegriffen, liefert aber mit Chlor ähnliche Producte wie der Caproylwasserstoff. Das *Chlorönanthyl* oder *Chlorheptyl*,  $C_{14}H_{27}Cl$ , ist ein farbloses Liquidum von dem Siedepunkt 148 bis 152°, dem spec. Gew. 0,890 bei 20° und der Dampfdichte 4,70 (gef. 4,78). Es verhält sich ganz so wie das Chlorcaproyl. Mit alkoholischer Kalilauge erhitzt zerfällt es in einen bei 94° siedenden Kohlenwasserstoff  $C_{14}H_{14}$ , welcher mit Brom zu der campherartig riechenden flüssigen Verbindung  $C_{14}H_{14}Br_2$  sich vereinigt. Mit essigs. Kali auf 140 bis 150° erhitzt liefert das Chlorönanthyl eine fruchtartig riechende, bei 165 bis 168° siedende Flüssigkeit und aus dieser wird durch Kali Oenanthylalkohol (Siedep. 168°) erhalten. Das durch Einwirkung von Ammoniak auf Chlorönanthyl entstehende *Oentanthylamin* oder *Heptylamin*,  $C_{14}H_{29}N$ , siedet bei 144 bis 148°; das Platinsalz,  $C_{14}H_{29}N$ , HCl,  $PtCl_2$ , krystallisirt in goldgelben Schuppen. — *Capryl-(Octyl-)wasserstoff*,  $C_{16}H_{32}$ , findet sich in der zwischen 115 und 120° siedenden Portion des Petroleums. Sein Geruch ist kaum verschieden von den vorhergehenden Gliedern der Reihe. Läßt man, unter Vermeidung eines Ueberschusses, bei 40 bis 50° Chlor darauf einwirken, so erhält man eine reichliche Menge von *Chlorcapryl*,  $C_{16}H_{31}Cl$ , als farblose, bei 168 bis 172° siedende Flüssigkeit, mit dem spec. Gew. 0,895 bei 16°. Es hat alle Eigenschaften wie das aus Caprylalkohol gewonnene Präparat. Es liefert mit Natrium die charakteristische blauviolette Substanz und verwandelt sich beim

Erhitzen mit essigs. Kali und Alkohol in Caprylen und essigs. Capryl, die durch Destillation zu trennen sind. Das *essigs. Capryl* riecht wie essigs. Amyl, siedet bei 190 bis 195° und zersetzt sich beim Kochen mit Kali in *Caprylalkohol*,  $C_{16}H_{18}O_2$ , von dem Siedep. 180 bis 184° und dem spec. Gew. 0,826 bei 16°. Das *Caprylen*,  $C_{16}H_{16}$  (Siedep. 118 bis 120°), erhält man reiner durch Erhitzen von Chlorcapryl mit weingeistigem Kali; es stimmt in seinen Eigenschaften mit dem von Schorlemmer (1) aus der Cannelkohle erhaltenen überein. Durch Einwirkung von alkoholischem Ammoniak auf Chlorcapryl entsteht das ölartige, bei 168 bis 172° siedende Caprylamin, identisch mit dem von Bouis (2) aus Caprylalkohol erhaltenen. — *Pelargyl-(Nonyl-)wasserstoff*,  $C_{18}H_{30}$ , riecht etwas citronenartig und verhält sich sonst wie die vorhergehenden Kohlenwasserstoffe. Durch Behandlung mit Chlor geht er in *Chlorpelargyl*,  $C_{18}H_{19}Cl$ , über, eine farblose, bewegliche, aromatisch riechende Flüssigkeit von dem Siedepunkt 196° und dem spec. Gew. 0,899 bei 16°. Dieselbe zeigt ein analoges Verhalten wie die anderen verwandten Chlorverbindungen. Das daraus erhaltene *Pelargylamin* oder *Nonylamin*,  $C_{18}H_{19}, H_2N$ , ist ein farbloses, aromatisch und ammoniakalisch riechendes, in Wasser etwas lösliches Liquidum von dem Siedepunkt 190 bis 192°. Durch Behandlung von Chlorpelargyl mit essigs. Kali bei 150° entsteht eine fruchtartig riechende, bei 208 bis 212° siedende Flüssigkeit, aus welcher sich durch Kochen mit Kali ein leichtes, gegen 200° siedendes Oel (*Pelargyl- oder Nonylalkohol*) abscheiden läßt. *Rutyl-(Decyl-)wasserstoff*,  $C_{20}H_{42}$ , ist in ziemlich reichlicher Menge in dem bei 158 bis 163° siedenden Theil des Erdöls enthalten und riecht etwas stärker citronenartig. Das daraus gewonnene *Chlorrutyl* oder *Chlordecyl*,  $C_{20}H_{41}Cl$ , ist

Kohlen-  
wasserstoffe  
des amerik.  
Steinöls.

(1) Jahresber. f. 1862, 386. — (2) Jahresber. f. 1854, 484; f. 1855, 526.



Kohlen-  
wasserstoffe  
des amerik.  
Steinöls.

hell bernsteinfarbig, siedet bei 200 bis 204° und ist wie seine Homologen der Ausgangspunkt für eine neue Verbindungsreihe. Durch Behandlung mit weingeistigem Kali entsteht daraus neben anderen Producten ein bei 158 bis 160° siedender Kohlenwasserstoff, der sich mit Brom zu einem schweren Oel verbindet. *Undecylwasserstoff*,  $C_{11}H_{24}$ , siedet bei 180 bis 182°, riecht weniger angenehm und bildet eine zwischen 220 und 224° siedende Chlorverbindung. *Lauryl-(Duodecyl-)wasserstoff*,  $C_{12}H_{26}$ , siedet bei 196 bis 200°, riecht schwach terpeninartig und wird erst in der Siedehitze durch Salpeterschwefelsäure angegriffen, indem neben einem krystallisirbaren und einem öartigen Körper sich auch flüchtige Säuren bilden. Das *Chlorlauryl*,  $C_{12}H_{25}Cl$ , ist eine etwas gelbliche, fast geruchlose Flüssigkeit von dem Siedepunkt 242 bis 245° und dem spec. Gew. 0,933 bei 22°. Es verhält sich wie seine Homologen und liefert einen mit Brom verbindbaren Kohlenwasserstoff, eine öartige Base (*Laurylamin*), sowie Verbindungen des Radicals mit Cyan und Schwefel. — *Cocinyl-(Tridecyl-)wasserstoff*,  $C_{13}H_{28}$ , siedet bei 216 bis 218°, riecht stärker terpeninartig, brennt mit stark rufsender Flamme und verhält sich wie das vorhergehende Glied der Reihe. Das *Chlorcocinyl*,  $C_{13}H_{27}Cl$ , siedet bei 258 bis 260°. — *Myristyl-(Tetradecyl-)wasserstoff*,  $C_{14}H_{30}$ , siedet bei 236 bis 240°, gleicht dem vorhergehenden und verwandelt sich mit Chlor in das gegen 280° siedende *Chlormyristyl*,  $C_{14}H_{29}Cl$ . — *Benyl-(Pentadecyl-)wasserstoff*,  $C_{15}H_{32}$ , siedet zwischen 255 und 260° und liefert mit Chlor als erstes Substitutionsproduct den Körper  $C_{15}H_{31}Cl$ . — *Cetylwasserstoff*,  $C_{16}H_{34}$ , ist eine farblose, gegen 280° siedende Flüssigkeit, die sich ebenfalls sehr indifferent verhält. Pelouze und Cahours deuten noch an, daß in den über 300° siedenden Portionen des amerikanischen Petroleums mit aller Wahrscheinlichkeit noch weitere Glieder der Sumpfgasreihe enthalten seien und daß namentlich das als Paraffin bezeichnete, stets darin vorkommende feste Product (von dem es übri-

gens mehrere im Schmelz- und Siedepunkt verschiedene Formen gebe) dahin gehöre. — Cahours (1) knüpft endlich an die vorstehende Untersuchung der Kohlenwasserstoffe des amerikanischen Petroleums Betrachtungen über die Bildung und die Metamorphosen der Kohlenwasserstoffe im Allgemeinen und insbesondere über die der Sumpfgasreihe. Er empfiehlt für die Reihen  $C_{2n}H_{2n+2}$  und  $C_{2n}H_{2n}$  die nachstehende Bezeichnungsweise :

Kohlen-  
wasserstoffe  
des amerik.  
Steinöls.

Reihe $C_{2n}H_{2n+2}$ :				Reihe $C_{2n}H_{2n}$ :			
$C_2H_6$	Protylen	$C_{16}H_{34}$	Octylen	$C_2H_2$	Proten	$C_{16}H_{30}$	Octen
$C_4H_{10}$	Deutylen	$C_{18}H_{38}$	Nonylen	$C_4H_6$	Deuten	$C_{18}H_{34}$	Nonen
$C_6H_{14}$	Tritylen	$C_{20}H_{42}$	Decylen	$C_6H_{10}$	Triten	$C_{20}H_{38}$	Decen
$C_8H_{18}$	Tetrylen	$C_{22}H_{46}$	Undecylen	$C_8H_{14}$	Tetren	$C_{22}H_{42}$	Undecen
$C_{10}H_{22}$	Pentylen	$C_{24}H_{50}$	Bidecylen	$C_{10}H_{18}$	Penten	$C_{24}H_{46}$	Bidecen
$C_{12}H_{26}$	Hexylen	$C_{26}H_{54}$	Tridecylen	$C_{12}H_{22}$	Hexen	$C_{26}H_{50}$	Tridecen
$C_{14}H_{30}$	Heptylen	$C_{28}H_{58}$	Tetradecylen	$C_{14}H_{26}$	Hepten	$C_{28}H_{54}$	Tetradecen

Auch C. Schorlemmer (2) hat im Anschluß an Seine Versuche über die Kohlenwasserstoffe des Cannelkohlentheeröls (3) aus amerikanischem Steinöl dieselben Kohlenwasserstoffe der Reihe  $C_{2n}H_{2n+2}$  isolirt, wie Cahours und Pelouze. Er destillirt das rectificirte Oel von niedrigem Siedepunkt (das jetzt als Ersatzmittel des Terpeninöls vielfache Verwendung findet und aus dem sich durch fractionirte Destillation kein Körper von bestimmtem Siedepunkt isoliren läßt) zuerst mit concentrirter Salpetersäure, wo neben einer kleinen Menge fester Säuren Nitrobenzol, Nitrotoluol und Dinitrotoluol in der sauren Lösung bleiben (vgl. S. 524). Der nicht angegriffene Theil des Oels liefert dann, nach dem Trocknen mit Kalihydrat und Rectificiren über Natrium, durch fractionirte Destillation : Amylwasserstoff  $C_{10}H_{22}$  (Siedep.  $34^\circ$ ); Caproylwasserstoff,  $C_{12}H_{26}$  (Siedep.  $68^\circ$ ); Oenanthylwasserstoff (Heptylwasser-

Heptyl- und  
Heptylenver-  
bindungen.

(1) Ann. ch. phys. [4] I, 80; im Ausz. Chem. Centr. 1864, 332. —  
(2) Ann. Ch. Pharm. CXXVII, 311; Chem. Soc. J. [2] I, 216; im Ausz. Chem. News VII, 157; Chem. Centr. 1863, 1041; J. pr. Chem. XCI, 54; Bull. Soc. chim. VI, 188. — (3) Jahresber. f. 1862, 385.

Heptyl- und  
Heptylenver-  
bindungen.

stoff)  $C_{14}H_{16}$  (Siedep.  $98^{\circ}$ ; spec. Gew. 0,7122 bei  $16^{\circ}$ ; gef. Dampfdichte 3,46) und Capryl- oder Octylwasserstoff  $C_{16}H_{18}$  (Siedep.  $119^{\circ}$ ). Auch Er hält es für wahrscheinlich, daß in dem unter  $30^{\circ}$  siedenden Theil Butylwasserstoff vorhanden sei. Von diesen Kohlenwasserstoffen wurde der im amerikanischen Steinöl in reichlicher Menge (4 Gallonen des zwischen  $80$  und  $150^{\circ}$  siedenden Oels lieferten 2 Pfund) enthaltene Oenanthylwasserstoff näher untersucht. Das schon früher (a. a. O.) beschriebene, bei  $150^{\circ}$  siedende *Chlorönanthyl* bildet sich am leichtesten, wenn man, nach dem Verfahren von H. Müller (1), in den mit etwas Jod versetzten Kohlenwasserstoff einen raschen, jedoch zur vollständigen Umwandlung unzureichenden Chlorstrom einleitet und den zwischen  $140$  und  $160^{\circ}$  siedenden Theil der fractionirten Destillation unterwirft. Es wird von concentrirter Kalilauge kaum zersetzt. Die nur langsam stattfindende Einwirkung des Broms wird durch Jod ebenfalls beschleunigt; das Product zersetzt sich aber schon bei  $110^{\circ}$  unter Verkohlung. *Essigs. Oenanthyl*,  $C_4H_9(C_{14}H_{15})O_2$ , bildet sich, neben Oenanthylen, am leichtesten bei 12stündigem Erhitzen einer Mischung von Chlorönanthyl, essigs. Kali und concentrirter Essigsäure auf  $150^{\circ}$  bis  $160^{\circ}$ . Das Product wird mit Wasser vermischt und das abgeschiedene Oel destillirt. Bei  $95^{\circ}$  geht *Oenanthylen*,  $C_{14}H_{14}$ , bei  $179$  bis  $180^{\circ}$  das obstartig riechende essigs. Oenanthyl über. Der aus letzterem durch Destillation mit Kali erhaltene *Oenanthylalkohol*,  $C_{14}H_{16}O_2$ , riecht wie Capryl- und Amylalkohol und siedet bei  $164$  bis  $165^{\circ}$ . Durch Einwirkung von Jod und Phosphor auf Oenanthylalkohol entsteht *Jodönanthyl*,  $C_{14}H_{15}J$ , als farblose, an der Luft sich bräunende Flüssigkeit, die gegen  $190^{\circ}$  siedet und durch eine weingeistige Lösung von salpeters. Silber vollkommen zersetzt wird. Das lauchartig riechende Oenanthylen (Siedep.

(1) Jahresber. f. 1862, 415.

95°) verbindet sich mit Brom zu *Bromönanthylen*,  $C_{14}H_{14}Br_2$ , einer schweren, nur mit Wasserdämpfen destillirbaren Flüssigkeit. Mit rauchender Jodwasserstoffsäure 12 Stunden auf 100° erhitzt, entsteht *jodwasserstoffs. Oenanthylen*,  $C_{14}H_{14}, HJ$ , eine bei 170° siedende, dem Jodönanthylen sehr ähnliche, rasch braun werdende Flüssigkeit. Erhitzt man Chlorönanthylen einige Tage mit starkem weingeistigem Ammoniak auf 120°, so entsteht vorzugsweise in Wasser und in Weingeist lösliches, in kleinen Schuppen krystallisirendes Chlorönanthylammonium, aus welchem durch Destillation mit Kalilauge das ölartige, bei 145 bis 147° siedende, ammoniakalisch und aromatisch riechende *Oenanthylamin* abgeschieden wird. Das Platinsalz ist ein flockiger, aus heissem Wasser, Weingeist oder Aether in kleinen Schuppen krystallisirender Niederschlag.

*Cetenoxychlorid* (chlorwasserstoffs. Cetenoxyd oder Cetenchlorhydrat),  $C_{32}H_{52}ClO_2$ , erhält man, nach Carius (1), durch Schütteln einer gut abgekühlten, höchstens 1 pC. enthaltenden Lösung von unterchloriger Säure (vgl. S. 490) mit allmählig zugefügtem Ceten bis zum völligen Verschwinden der Säure. Die gebildete, in Wasser fast unlösliche Verbindung ist dem Quecksilberoxyd beigemischt und wird diesem durch Aether entzogen. Das nach dem Abdestilliren des Aethers bleibende farblose Oel wird von beigemischtigtem Quecksilberchlorid durch Schütteln mit Salmiaklösung, von einem Cetengehalt durch längeres Erhitzen in einem Kohlensäurestrom auf 250° befreit. Die reine Verbindung destillirt bei etwa 300° fast ohne Zersetzung, sie wird bei — 15° nur zähe, nicht fest und zerfällt mit Kalilauge in Chlorkalium und Cetenoxyd,  $C_{32}H_{52}O_2$ , welches in feinen mikroskopischen Nadeln krystallisirt, bei 30° schmilzt, bei 300° siedet und in Wasser sich nicht löst.

Cetylverbindungen.  
Cetenoxychlorid.

(1) In der S. 385 angef. Abhandl.

Phenylver-  
bindungen  
und Ver-  
wandten.  
Phenyl.

R. Fittig (1) hat gezeigt, daß der von Limpricht und List (2) durch Einwirkung von Schwefelsäure auf den, als Nebenproduct der Destillation des benzoës. Kupferoxyds auftretenden Körper  $C_{22}H_9O_2$  (3) erhaltene Kohlenwasserstoff nicht den Formeln  $C_{10}H_4$  oder  $C_{12}H_4$  entspricht, sondern identisch ist mit dem *Phenyl*,  $C_{24}H_{10}$  (4). Die neben diesem Kohlenwasserstoff entstehende, von Limpricht für Phenylschwefelsäure gehaltene Säure hat nach Fittig wahrscheinlich die Formel  $C_{24}H_{10}S_4O_{16} =$   

$$\left. \begin{matrix} C_{24}H_8 \\ (S_2O_4)_2 \\ H_2 \end{matrix} \right\} O_8$$
.

Das Barytsalz,  $C_{24}H_8Ba_2S_4O_{16}$ , ist ein krystallinisches, in Weingeist unlösliches Pulver, dessen wässerige Lösung mit Eisenchlorid sich nicht färbt.

Benzol.

Erwärmt man, nach A. H. Church (5), zweifach-chroms. Kali mit Salzsäure bis zur beginnenden Chlor-entwicklung (6) und gießt dann Benzol auf die Oberfläche der Flüssigkeit, so bildet sich als Hauptproduct der Reaction Chlorwasserstoff-Chlorbenzol,  $C_{12}H_5Cl$ ,  $HCl$ . Wird dieses mit starker wässeriger Kalilauge gewaschen und rectificirt, so erhält man eine beträchtliche Menge bei  $136^\circ$  siedendes Chlorphenyl,  $C_{12}H_5Cl$ , welches alle Eigenschaften der aus Phenylalkohol mittelst Phosphorsuperchlorid gewonnenen Verbindung besitzt. Destillirt man das Chlorphenyl über Natriumamalgam, so bleibt das von Fittig (7) entdeckte Phenyl,  $2 C_{12}H_5$ , neben wenig eines gelben, krystallinischen, wahrscheinlich mit Chrysen ( $n C_{12}H_4$ )

(1) Ann. Ch. Pharm. CXXV, 328; im Ausz. J. pr. Chem. XC, 314; Chem. Centr. 1863, 667. — (2) Jahresber. f. 1854, 411. — (3) Dieser bei  $260^\circ$  siedende Körper wird jetzt, nach Gerhardt's Vorgang, von Limpricht als *Phenyläther*,  $\left. \begin{matrix} C_{12}H_5 \\ C_{12}H_5 \end{matrix} \right\} O_2$ , betrachtet. — (4) Jahresber. f. 1862, 417. — (5) Chem. Soc. J. [2] I, 76; Ann. Ch. Pharm. CXXVIII, 216; im Ausz. Ann. ch. phys. [3] LXVIII, 502; Bull. soc. chim. V, 460; Chem. News VII, 179; Zeitschr. Chem. Pharm. 1863, 155; J. pr. Chem. XCI, 165; Chem. Centr. 1863, 867. — (6) Vgl. Jahresber. f. 1859, 454. — (7) Jahresber. f. 1862, 417.

identischen Körpers im Rückstand, während die flüchtigen Producte neben viel regenerirtem Benzol einen bei 91° siedenden Kohlenwasserstoff von der empirischen Formel  $C_{12}H_4$  enthalten. Behandelt man das rohe Chlorwasserstoff-Chlorbenzol mit starker alkoholischer Kalilauge in der Wärme, so entsteht, nach der Gleichung:  $C_{12}H_5Cl + KHO_2 = KCl + C_{12}H_5O_2$ , Phenylalkohol, der in allen seinen Eigenschaften übereinstimmt mit der gewöhnlichen Verbindung. Derselbe bildet mit Schwefelsäure Phenylschwefelsäure und deren Barytsalz,  $C_{12}H_5BaS_2O_8$ , liefert mit Cyanbaryum destillirt neben Benzol und Phenylalkohol auch Cyanphenyl (Benzonitril), aus welchem durch Einwirkung von Kali gewöhnliche Benzoësäure erhalten wird. — A. Riche (1) erinnert bezüglich der vorstehenden Angaben von Church daran, daß die Identität des von Letzterem direct erhaltenen Chlorphenyls und des aus Phenylalkohol mittelst Phosphorsuperchlorid dargestellten (und von Riche (2) Monochlorbenzol genannten) Chlorürs noch darzuthun sei. Letzteres werde durch alkoholische Kalilauge nicht angegriffen, während das von Church dargestellte rohe Product (Chlorwasserstoff-Chlorbenzol) mit alkoholischer Kalilösung in Chlorkalium und Phenylalkohol zerfalle. Für das Bromphenyl und Monobrombenzol sei dagegen die Identität erwiesen.

Wässerige unterchlorige Säure wirkt nach Carius (3) auf Benzol weit langsamer ein als auf Aethylen und seine Homologen. Als Hauptproduct entsteht dabei eine in viel Wasser lösliche, amorphe und zerfließliche Substanz von der Formel  $C_{12}H_9Cl_3O_6 = \begin{matrix} C_{12}H_6 \\ Cl_3 \end{matrix} \left\{ O_6, H_3 \right.$

Die von mehreren Chemikern angenommene Identität des Chlorobenzols (des Productes der Einwirkung von Phosphorsuperchlorid auf Bittermandelöl) mit Dichlorto-

Benzol. 1

Chlorobenzol  
und Chlor-  
toluol.

(1) Bull. soc. chim. V, 501; Ann. Ch. Pharm. CXXX, 256. —  
(2) Jahresber. f. 1861, 614. — (3) In der S. 385 angef. Abhandl.

Chlorobenzol  
und Chlor-  
toluol.

luol (1) existirt nach Versuchen, welche einerseits von A. Cahours, anderseits von A. Naquet angestellt wurden, nicht; beide Körper sind nur isomer. Cahours (2) fand, daß beim Erhitzen von Chlorobenzol mit alkoholischer Kalilösung auf 200° neben Chlorkalium eine reichliche Menge Bittermandelöl gebildet wird. Von dem von Naquet (3) mittelst Dichlortoluol erhaltenen Körper  $C_{18}H_{11}ClO_2$  tritt hierbei nur eine verhältnißmäßig kleine Menge auf. Ueberläßt man Chlorobenzol in einer Flasche der Einwirkung von Wasser und Luft, so erzeugen sich bald Krystalle von Benzoëssäure und erhitzt man dasselbe in einer zugeschmolzenen Röhre mit Wasser 24 bis 36 Stunden auf 125 bis 135°, so bildet sich, entsprechend der Gleichung:  $C_{14}H_6Cl_2 + 2HO = C_{14}H_6O_2 + 2HCl$  neben Salzsäure nur Bittermandelöl. Wässriges Kali oder weingeistiges Ammoniak verhalten sich ganz analog. — Naquet (4) zeigte seinerseits, daß durch Zersetzung eines (in Folge eines Gehalts an Monochlortoluol etwas Aethylbenzyläther gebenden) Dichlortoluols mit alkoholischer Kalilösung nur eine Spur und in der Siedehitze gar kein Bittermandelöl gebildet werde. Das entstehende Product  $C_{18}H_{11}ClO_2$  verwandelt sich weder mit weingeistigem Kali, noch mit Silberoxyd in Bittermandelöl. Auch beim Stehen an der Luft geht das Dichlortoluol nicht in Benzoëssäure über. Bezüglich der vermutheten Identität des Trichlortoluols (5) mit dem Product der Einwirkung von Phosphorsuperchlorid auf Chlorbenzoyl giebt Naquet an, daß dieselbe ebenfalls nicht bestehe, sofern nach Seinen Versuchen das Trichlortoluol beim Erhitzen mit Wasser

(1) Vgl. Jahresber. f. 1860, 412. — (2) Compt. rend. LVI, 222; Instit. 1863, 48; Bull. soc. chim. V, 134; Ann. Ch. Pharm., Suppl. II, 258; Zeitschr. Chem. Pharm. 1863, 147; J. pr. Chem. XC, 119; Chem. Centr. 1863, 572. — (3) Jahresber. f. 1862, 420. — (4) Compt. rend. LVI, 482; Instit. 1863, 101; Bull. soc. chim. V, 179; Ann. Ch. Pharm., Suppl. II, 258; Zeitschr. Chem. Pharm. 1863, 388; J. pr. Chem. XC, 121; Chem. Centr. 1863, 574. — (5) Jahresber. f. 1862, 420.

auf 200° nicht wie die aus Chlorbenzoyl erhaltene Verbindung in Benzoësäure übergehe. — Cahours (1) bestätigt schliesslich die Angabe von Naquet, dass bei der Zersetzung von Dichlortoluol mit weingeistigem Kali das Bittermandelöl nur als Nebenproduct auftrete und dass letzteres auch nicht beim Erhitzen von Dichlortoluol mit Wasser auf 130 bis 140° gebildet werde. Er betrachtet demnach Chlorobenzol und Dichlortoluol als isomere Körper. Ersteres scheine das Chlor in einem Zustand grösserer Beweglichkeit zu enthalten, sofern es sich gegen Quecksilberoxyd wie das Dichlortoluol, gegen Kali und Wasser aber verschieden verhalte. Durch Behandlung von Chlorobenzol mit Chlor entstehe, wie aus Dichlortoluol, das Substitutionsproduct  $C_{14}H_5Cl_3$ , welches sich von dem aus Dichlortoluol gebildeten nur darin unterscheide, dass es nicht nur durch weingeistiges Kali, sondern auch durch Erhitzen mit Wasser auf 140° in Benzoësäure übergehe. *Chlorcuminol* (erhalten aus Phosphorsuperchlorid und Cuminol) werde durch alkoholische Kalilösung, wie auch durch Wasserdampf bei 140 bis 150° wieder rückwärts in Cuminol verwandelt.

Chlorobenzol  
und Chlor-  
toluol.

Benzophenon,  $C_{26}H_{10}O_2$ , verwandelt sich nach E. Linnemann (2) durch Einwirkung von Natriumamalgam in einen alkoholartigen Körper, das *Benzhydrol*,  $C_{26}H_{14}O_2$ . Zu seiner Darstellung bringt man rohes Benzophenon (den zwischen 290 und 325° siedenden Theil des Products der Destillation von benzoës. Kalk mit Kalk) in wässrigem Alkohol gelöst wiederholt mit Natriumamalgam in Berührung, indem man die Lösung, wenn sie stark alkalisch und dickflüssig wird, mit Schwefelsäure neutralisirt

Benzhydrol.

(1) Compt. rend. LVI, 708; Instit. 1868, 138; Ann. Ch. Pharm., Suppl. II, 806; Zeitschr. Chem. Pharm. 1868, 801; J. pr. Chem. XC, 123; Chem. Centr. 1868, 574 (vgl. auch Naquet, Compt. rend. LVI, 796). — (2) Ann. Ch. Pharm. CXXV, 229; im Ausz. Zeitschr. Chem. Pharm. 1868, 240; Chem. Centr. 1868, 647; Bull. soc. chim. V, 418.



**Benzhydrol.** und das ausgeschiedene Salz mit Alkohol und dann mit Aether behandelt. Die vereinigten Flüssigkeiten werden mit Wasser bis zur milchigen Trübung versetzt und dann mit Aether geschüttelt. Letzterer hinterläßt beim Verdunsten das theilweise umgewandelte Benzophenon, welches von Neuem in wässerigem Alkohol gelöst und mit Natriumamalgam in Berührung gebracht wird, bis sich längere Zeit Wasserstoff entwickelt. Das gebildete Benzhydrol wird nun mit Aether ausgezogen und bleibt beim Verdunsten des letzteren als gelbe Flüssigkeit zurück, welche beim Stehen nach und nach, beim Berühren aber sogleich erstarrt. Durch wiederholtes Lösen in Aether und schliesslich durch Umkrystallisiren aus heissem Benzol erhält man es rein. Es ist nur wenig in heissem, gar nicht in kaltem Wasser, aber nach allen Verhältnissen in Alkohol, Aether und Benzol löslich. Aus letzterem krystallisirt es in weissen, seideglänzenden Nadeln, welche sich fettig anfühlen und nur ganz schwach erstickend riechen. Es schmilzt bei  $67^{\circ},5$  zu einem farblosen, oft lange unter dem Schmelzpunkt flüssig bleibenden Liquidum. Der Siedepunkt liegt zwischen  $296$  und  $297^{\circ}$ . Erhitzt man das Benzhydrol mit dem gleichen Gewicht Benzoëssäure 24 Stunden lang auf  $160$  bis  $170^{\circ}$ , so bildet sich benzoës. Benzhydrol,  $\left. \begin{matrix} C_{26}H_{13} \\ C_{14}H_5O_2 \end{matrix} \right\} O_2$ , welches der mit starkem Alkohol angerührten und mit kohlen. Natron übersättigten Masse mit Aether entzogen wird. Es krystallisirt in harten, mikroskopischen Würfeln, schmilzt bei  $79$  bis  $80^{\circ}$  und zerfällt mit weingeistigem Kali in Benzoëssäure und Benzhydrol. Letzteres verhält sich demnach wie ein einatomiger Alkohol.

**Trinitro-  
toluol.**

*Trinitrotoluol*,  $C_{14}H_5(NO_3)_3$ , erhält man nach J. Wilbrand (1) bei mehrtägigem gelindem Sieden einer Mi-

(1) Ann. Ch. Pharm. CXXVIII, 178; Zeitschr. Chem. Pharm. 1868, 669; Chem. Centr. 1864, 148; Bull. soc. chim. VI, 365.

schung von Toluol mit rauchender Schwefelsäure und rauchender Salpetersäure, Fällen mit Wasser und Umkrystallisiren des Niederschlags aus Alkohol. Es bildet weisse, dem Dinitrotoluol sehr ähnliche Nadeln, welche bei 82° schmelzen, sich leicht in Aether und heissem Alkohol lösen und von Alkalien in der Siedehitze leichter zersetzt werden als die zweifach-nitrierte Verbindung. Von der isomeren Chrysanissäure (S. 349) unterscheidet sich das Trinitrotoluol leicht durch seine Unlöslichkeit in Wasser und die Nichtverbindbarkeit mit Basen.

W. Kellner und F. Beilstein (1) haben das *Amidinitrocresol*,  $C_{14}H_7N_3O_{10} = C_{14}H_5(NH_2)(NO_2)_3O_2$ , dargestellt. Es entsteht durch Behandlung einer warmen alkoholischen und mit Ammoniak versetzten Lösung von Trinitrocresol (das am Leichtesten nach dem von Duclos (2) angegebenen Verfahren erhalten wird) mit Schwefelwasserstoff, Verdampfen der rothen Lösung und Ausziehen des trockenen Rückstands mit ammoniakalischem Wasser. Das Filtrat wird mit Essigsäure oder verdünnter Schwefelsäure angesäuert und die ausgeschiedene Verbindung unter rascher Erkaltung aus siedendem Wasser und aus Alkohol wiederholt umkrystallisirt. Sie bildet gelbe Nadeln, welche sich kaum in kaltem, nur wenig in siedendem Wasser, aber leicht in Alkohol und Aether lösen. Die Salze sind meist schwerlösliche, durch doppelte Zersetzung mit dem Ammoniaksalz entstehende Niederschläge; das Magnesiasalz schiefst bei langsamem Erkalten in zolllangen Spiessen an. — Das Trinitrocresol unterscheidet sich von der Chrysanissäure (S. 349) durch die grössere Löslichkeit in Alkohol, die nadelförmige Gestalt der Krystalle und auch dadurch, dass aus dem ersteren durch Behandlung der alkoholischen Lösung mit Salzsäure kein zusammengesetzter Aether entsteht.

Amidinitro-  
cresol.

(1) In der S. 349 unter (4) angef. Abhandl. — (2) Jahresber. f. 1859, 469.

Menthol.

Oppenheim (1) hat einige weitere, aus dem Menthol (2) sich ableitende Verbindungen beschrieben. *Menthyljodür*,  $C_{20}H_{19}J$ , erhält man durch Zerreiben von 3 Aeq. Menthol mit 2 Aeq. Jodphosphor und 2 Aeq. Jod, Waschen der flüssig gewordenen Masse mit verdünntem kohlens. Natron und Entziehen des Jodüberschusses durch Schütteln mit Quecksilber. Es ist ein schwach gelbliches Liquidum, welches mit einer weingeistigen Lösung von Einfach-Schwefelkalium in Menthen,  $C_{20}H_{18}$ , und in Schwefelwasserstoff zerfällt; weingeistiges Ammoniak zerlegt es ebenfalls in Menthen, langsam bei gewöhnlicher Temperatur, vollständig bei  $100^{\circ}$ . *Menthylbromür*,  $C_{20}H_{19}Br$ , bildet sich bei der Einwirkung von 2 Aeq. Phosphorbromür auf 3 Aeq. Menthol als fast farblose, in der Siedehitze wie das Jodür zersetzbare Flüssigkeit, welche durch Brom in flüssige und feste Substitutionsproducte übergeht. Fügt man Brom zu einem Ueberschuß von Menthylbromür, so scheidet sich ein weißes, nicht in Alkohol, nur wenig in Aether, aber leicht in Schwefelkohlenstoff lösliches Pulver ab, welches aus wenigstens zwei Körpern besteht. Der in Schwefelkohlenstoff löslichere Theil krystallisirt in kleinen, harten, glänzenden Prismen und entspricht der Formel  $C_{20}H_{14}Br_6$ . Aus Menthylchlorür entsteht durch Behandlung mit Brom ein analoger Körper, das *funffach-gebromte Menthylchlorür*,  $C_{20}H_{14}Br_5Cl$ . Dasselbe setzt sich aus Schwefelkohlenstoff in kleinen, warzenförmig gruppirten, rhombischen Krystallen ab, welche moschusartig riechen. Das Menthylchlorür wird von Schwefelsilber und Schwefelcyankalium gar nicht, und durch Einfach-Schwefelkalium oder Ammoniak selbst bei  $140^{\circ}$  nur unvollständig angegriffen. Das dabei entstehende Menthen enthält noch Chlorür. Auch bei der Einwirkung von Menthylchlorür auf Zinkäthyl oder

(1) Compt. rend. LVII, 860; Bull. soc. chim. VI, 864; Ann. Ch. Pharm. CXXX, 176; J. pr. Chem. XCI, 502; Zeitschr. Chem. Pharm. 1863, 691; Chem. Centr. 1864, 250. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1861, 683.

auf Natriummenthylat entsteht Menthen :  $C_{20}H_{19}NaO_2$  Menthol.  
 $+ C_{20}H_{19}Cl = NaCl + C_{20}H_{20}O_2 + C_{20}H_{18}$ . Natrium  
 bedeckt sich in Menthylchlorür langsam mit einer violetten  
 Schichte; bei 48stündigem Erhitzen auf  $150^\circ$  erhält man  
 eine Flüssigkeit von der Zusammensetzung aber nur der  
 halben berechneten Dampfdichte des Menthyls; der Siede-  
 punkt ist nur wenig höher als der des Menthens. Oppen-  
 heim nimmt hiernach an, daß die Einwirkung des Natriums  
 nach der Gleichung  $2 C_{20}H_{19}Cl + 2 Na = 2 NaCl + C_{20}H_{18}$   
 $+ C_{20}H_{20}$  erfolge und daß die beiden Kohlenwasserstoffe,  
 Menthen und Menthylwasserstoff, in ihrem Siedepunkt zu-  
 nahe liegen, um durch Destillation getrennt werden zu  
 können. Durch Einwirkung von Oxydationsmitteln (Braun-  
 stein oder chroms. Kali und Schwefelsäure, wässeriges  
 Brom oder Salpetersäure) entstehen aus dem Menthol harz-  
 artige Körper. Menthyljodür und -chlorür, sowie die aus  
 letzterem entstehende Bromverbindung zeigen keine Wir-  
 kung auf das polarisirte Licht und unterscheiden sich  
 dadurch von dem Menthol und dem essigs. oder butters.  
 Menthol. Das aus Menthyljodür mittelst Ammoniak oder  
 Schwefelkalium abgeschiedene Menthen dreht jedoch merk-  
 lich nach rechts, während das durch Einwirkung von Chlor-  
 zink auf das links drehende Menthol erhaltene Menthen  
 inactiv ist.

Oppenheim (1) hat auch seine Untersuchungen (2) Terpin.  
 über die aus Terpin entstehenden Verbindungen fortgesetzt.  
 Das Terpin löst sich in verdünnter Essigsäure ohne in  
 Terpinol überzugehen; es krystallisirt daraus in schönen  
 Nadeln. Concentrirte Essigsäure verwandelt es, wie schon  
 Berthelot nachwies, in den Kohlenwasserstoff. Butter-  
 säure hat bei  $200^\circ$  dieselbe Wirkung. Erhitzt man dagegen

(1) Compt. rend. LVII, 399; Bull. soc. chim. VI, 365; Ann. Ch. Pharm. CXXIX, 157; Chem. Centr. 1864, 276. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1862, 458 (findet sich auch Ann. Ch. Pharm. CXXIX, 149).

**Terpin.** wasserfreies Terpin mit wasserfreier Essigsäure über 160° oder lange Zeit auf eine etwas niedrigere Temperatur, so entstehen zuerst Terpinol und dann Kohlenwasserstoffe neben wechselnden Mengen von einfach-essigs. Terpin. Letzteres erhält man am besten in folgender Weise: Man erhitzt gleiche Aeq. wasserfreies Terpin und wasserfreie Essigsäure in einem zugeschmolzenen Kolben so lange (30 bis 40 Stunden) auf 140°, bis einige Tropfen der Flüssigkeit beim Vermischen mit Wasser nur noch wenig krystallisiertes Terpin abscheiden. Man kühlt dann die Flüssigkeit ab, um das noch gelöste Terpin zu entfernen, wäscht mit Wasser und verdünntem kohlens. Natron und destillirt das mit Chlorcalcium getrocknete Product im leeren Raum,

wo das *einfach-essigs. Terpin*,  $\left. \begin{matrix} \text{C}_{20}\text{H}_{18} \\ \text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2 \\ \text{H} \end{matrix} \right\} \text{O}_4$ , je nach dem Ver-

hältniß der gebildeten Substanzen, zu Anfang, gegen Ende oder als mittleres Destillat übergeht. Es siedet unter einem Druck von 2 Centim. bei 140 bis 150° und riecht nach Orangenöl, Terpinol und Essigsäure. Durch Barytwasser wird es unter Bildung des Kohlenwasserstoffs zersetzt. Die Menge des erzeugten essigs. Baryts entspricht der obigen Formel. Mit anderen Sauerstoffsäuren geht das Terpin keine Verbindung ein; in wasserfreier Blausäure löst sich das Terpin bei 100° reichlich auf, aber beim Erkalten setzt es sich wieder in schönen Krystallen ab.

**Cholesteryl-  
verbindun-  
gen.  
Cholesterin.**

O. Lindenmeyer (1) hat Untersuchungen über das Vorkommen des Cholesterins in den Erbsen und über einige Verbindungen desselben angestellt. Er fand, daß 1 Th. Cholesterin bei 20° sich in 6,65 Th. Chloroform löst. Die Drehung der Polarisationssebene ist, wie früher schon Hoppe (2) angab, linksseitig; eine erneute Bestimmung

(1) J. pr. Chem. XC, 321; Chem. Centr. 1864, 412; im Ausz. Bull. soc. chim. VI, 279; J. pharm. [3] XLV, 286. — (2) Jahrbuch, f. 1858, 567.

der von Temperatur und Concentration unabhängigen spec. <sup>Cholesterin.</sup> Drehung nach Broch's Methode führte für die einzelnen Fraunhofer'schen Linien zu nachstehenden Werthen :

B	C	D	E	b	F	G
20,63°	25,54°	31,59°	39,91°	41,92°	48,65°	62,87°.

Das Drehungsvermögen des Cholesterins bietet ein Mittel zu seiner raschen Bestimmung im Mandelöl, Leberthran und somit auch zur Unterscheidung dieser Oele von anderen nicht linksdrehenden (wie Mohnöl, Sesamöl, Olivenöl, Rapsöl u. s. w.). Zur Ermittlung des Cholesterins in den Erbsen ist jedoch das nachstehende Verfahren zu befolgen, da dieselben eine noch nicht isolirte rechtsdrehende Substanz enthalten. Man extrahirt die zerquetschten Samen wiederholt mit ätherhaltigem Alkohol, schüttelt die wässrige Lösung des Extracts mehrmals mit Aether und kocht den Rückstand der ätherischen Lösung etwa eine Stunde mit alkoholischer Kalilauge, unter schließlichem Verdampfen zur Trockne. Die wässrige Lösung des Rückstandes wird dann wiederholt mit Aether geschüttelt und letzterer abdestillirt, wo das durch Waschen mit etwas kaltem Alkohol von gelbem Farbstoff zu befreiende Cholesterin zurückbleibt. Lindenmeyer fand, daß die bei unreifen Erbsen 36,6 bis 38 pC. betragende Trockensubstanz 0,024 bis 0,026 pC. Cholesterin, die 84 bis 89 pC. betragende Trockensubstanz reifer Erbsen dagegen 0,051 bis 0,059 pC. Cholesterin enthält und daß somit der Cholesteringehalt der Erbsen während des Reifens beträchtlich zunimmt. Das aus Erbsen gewonnene Cholesterin zeigt dieselbe spec. Drehung für gelbes Licht  $[(\alpha)_j = -32^{\circ},5]$  wie das aus Gallensteinen. — *Natriumcholsterylal*,  $C_{52}H_{102}NaO_2$ , bildet sich unter Wasserstoffentwicklung beim Eintragen von Natrium in eine gesättigte Lösung von Cholesterin in (mittels Natrium gereinigtes) Steinöl. Die sich abscheidende feste Verbindung schmilzt bei  $150^{\circ}$ , zersetzt sich bei  $180^{\circ}$  und krystallisirt aus Steinöl wie aus der stark abgekühlten Lösung in wasserfreiem Chloroform in seideglän-

**Cholesterin.** zenden Nadeln, die nur langsam durch Wasser, rascher durch Alkohol zersetzt werden. *Essigs. Cholesterin* bildet sich bei der Einwirkung von Chloracetyl auf Natriumcholsterylat. Es krystallisirt (nach der Entfernung von überschüssigem Cholesterin durch siedenden Alkohol) aus Aether in moosähnlichen Krystallen, die beim Kochen mit alkoholischer Kalilösung essigs. Kali erzeugen. Das schon von Planer (1) dargestellte *Chlorcholsteryl*,  $C_{59}H_{43}Cl$ , bildet sich neben einem braunen, harzartigen, in Alkohol unlöslichen chlorhaltigen Körper beim Erwärmen von Cholesterin mit Phosphorsuperchlorid auf  $33^{\circ}$  (zuletzt auf  $100^{\circ}$ ) und Umkrystallisiren des mit heißem Wasser behandelten Products aus absolutem oder ätherhaltigem Alkohol. Es zersetzt sich durch Kochen mit alkoholischer Kalilauge in Chlorkalium und Cholesterin. Erhitzt man Natriumcholsterylat einige Tage lang mit 1 Aeq. Jodäthyl auf  $100^{\circ}$ , so entsteht neben Jodnatrium ein aus Aether in Tafeln krystallisirender Körper (Schmelzp.  $141^{\circ}$ ), dessen (nicht sicher ermittelte) Zusammensetzung der Formel des Cholsteryläthers und nicht der des Aethylcholesterins entsprach. Durch Einwirkung von Natriumcholsterylat auf Chlorcholsteryl bei  $100^{\circ}$  entstand eine andere, in Alkohol unlösliche, aus Aether ähnlich wie Cholesterin krystallisirende, aber bei  $71^{\circ}$  schmelzende Verbindung.

H. Ritthausen (2) fand, daß der aus Aether krystallisirbare Theil des Fetts des Waizenklebers aus Cholesterin besteht. — Nach Beneke (3) löst sich Cholesterin leicht in Eisessig, Buttersäure und den verwandten Säuren und krystallisirt daraus in langen hexaëdrischen Prismen, indem sich zuerst kugelige, bald krystallinisch werdende Massen erzeugen. Dieselben Krystalle bilden sich bei der

(1) Jahresber. f. 1861, 798. — (2) J. pr. Chem. LXXXVIII, 145. —

(3) Ann. Ch. Pharm. CXXVII, 105; J. pr. Chem. XCI, 192; Zeitschr. Chem. Pharm. 1863, 738; Chem. Centr. 1864, 15; Bull. soc. chim. VI, 59. -

Behandlung zersetzter (nicht frischer) Galle, oder des Cholesterins. ätherischen Gehirn- und Blutkuchenauszugs mit Eisessig. — F. Hoppe-Seyler (1) theilt mit, dass die gesättigte Lösung des Cholesterins in kochendem Eisessig zu einer Krystallmasse erstarrt, welche aus einer Verbindung von Essigsäure mit Cholesterin besteht. Die Krystalle erscheinen unter dem Mikroskop als vierseitige, oft ziemlich lange dünne Nadeln, die nur unter dem Eisessig sich erhalten. Selbst unter Alkohol werden sie undurchsichtig und verwandeln sich in Tafeln des wasserhaltigen Cholesterins. Die lufttrockenen Krystalle schmelzen bei 110° und verlieren bis zu 120° 13,7 pC. Essigsäure, was der Formel  $C_{52}H_{44}O_2$ ,  $C_4H_4O_4$  entspricht.

J. H. Gladstone (2) hat eine große Anzahl ätherischer Oele von unzweifelhafter Abstammung bezüglich ihrer physikalischen insbesondere optischen Eigenschaften untersucht. Nachstehende Tabelle giebt das spec. Gew., den Brechungsindex für die Linien A, D und H (oder G, wenn wegen der gelben Farbe des Oels H nicht sichtbar war) und das Rotationsvermögen (für eine 10 Zoll lange Röhre, in welcher eine Lösung von Rohrzucker in dem gleichen Gewicht Wasser eine Rotation von 105° zeigt) an.

Flüchtige Oele; Campher; Harze. Optisches Verhalten verschiedener ätherischer Oele.

Rohes Oel :	Sp. Gew. bei 15°,5	Brechungsindex				Rotation
		Temp.	A.	D.	A.	
Anisöl . . . . .	0,9852	16°,5	1,5438	1,5566	1,6118	— 1°
Atherosperma moschat. . . . .	1,0425	14°	1,5172	1,5274	1,5628	+ 7°
Lorbeeröl . . . . .	0,8808	18°,5	1,4944	1,5022	1,5420	— 6°
Bergamottöl . . . . .	0,8825	22°	1,4559	1,4625	1,4779 G.	+ 28°
„ Florenz . . . . .	0,8804	26°,5	1,4547	1,4614	1,4760 G.	+ 40°
Birkenrindeöl . . . . .	0,9005	8°	1,4851	1,4921	1,5172	+ 38°

(1) J. pr. Chem. XC, 331 (vgl. auch XC, 480); Bull. soc. chim. VI, 281; J. pharm. [3] XLV, 286. — (2) Chem. Soc. J. [2] II, 1; im Ausz. Chem. News VIII, 285; Chem. Centr. 1864, 575.



Rohes Oel	Sp. Gew. bei 15°,5	Brechungsindex				Rota- tion
		Temp.	A.	D.	H.	
Cajeputöl . . . . .	0,9203	25°,5	1,4561	1,4611	1,4778	0°
Calmusöl . . . . .	0,9388	10°	1,4965	1,5031	1,5204 G.	+ 48°,5
" Hamburg . . . . .	0,9410	11°	1,4848	1,4911	1,5144	+ 42° ?
Kümmelöl . . . . .	0,8845	19°	1,4601	1,4671	1,4886	+ 63°
" Hamburg, 1. Dest.	0,9121	10°	1,4826	1,4903	1,5124	—
" " 2. Dest.	0,8882	10°,5	—	1,4784	—	—
Cascarillöl . . . . .	0,8956	10°	1,4844	1,4918	1,5158	+ 26°
Cassiaöl . . . . .	1,0297	19°,5	1,5602	1,5748	1,6248 G.	0°
Cedernholzöl . . . . .	0,9622	28°	1,4978	1,5035	1,5238	+ 3°
Cedratöl . . . . .	0,8584	18°	1,4671	1,4731	1,4952	+ 156°
Citronellaöl . . . . .	0,8908	21°	1,4599	1,4659	1,4868	— 4°
" Penang . . . . .	0,8847	15°,5	1,4604	1,4665	1,4875	— 1°
Neßkenöl . . . . .	1,0475	17°	1,5213	1,5312	1,5666	— 4°
Corianderöl . . . . .	0,8775	10°	1,4592	1,4652	1,4805 G.	+ 31° ?
Cubebenöl . . . . .	0,9414	10°	1,4953	1,5011	1,5160 G.	—
Dillöl . . . . .	0,8922	11°,5	1,4764	1,4834	1,5072	+ 206°
Hollunderöl . . . . .	0,8584	8°,5	1,4686	1,4749	1,4965	+ 14°,5
Eucalyptus amygdal. . . . .	0,8812	13°,5	1,4717	1,4788	1,5021	— 136°
" oleosa . . . . .	0,9322	13°,5	1,4661	1,4718	1,4909	+ 4°
Indisches Geraniumöl . . . . .	0,9048	21°,5	1,4653	1,4714	1,4868 G.	— 4°
Lavendelöl . . . . .	0,8903	20°	1,4586	1,4648	1,4862	— 20°
Limonenöl . . . . .	0,8498	16°,5	1,4667	1,4727	1,4946	+ 164°
Andropogon Nardus v. Ceylon . . . . .	0,8982	24°	—	1,4705	—	— 8° ?
" " v. Penang . . . . .	0,8766	13°,5	1,4756	1,4837	1,5042	0°
Melaleuca ericifol. . . . .	0,9030	9°	1,4655	1,4712	1,4901	+ 26°
" linarifol. . . . .	0,9016	9°	1,4710	1,4772	1,4971	+ 11°
Mentha viridis . . . . .	0,9342	19°	1,4767	1,4840	1,5015 G.	— 116°
" " . . . . .	0,9105	14°,5	1,4756	1,4822	1,5037	— 13°
Myrthenöl . . . . .	0,8911	14°	1,4628	1,4680	1,4879	+ 21°
Myrrhenöl . . . . .	1,0189	7°,5	1,5196	1,5278	1,5472 G.	— 136°
Neroliöl . . . . .	0,8789	18°	1,4614	1,4676	1,4835 G.	+ 15°
" . . . . .	0,8743	10°	1,4673	1,4741	1,4831 F.	+ 28°
Muskatnußöl . . . . .	0,8826	24°	1,4644	1,4709	1,4934	+ 44°
" Penang . . . . .	0,9069	16°	1,4749	1,4818	1,5053	+ 9°
Orangenöl . . . . .	0,8864	20°	1,4707	1,4774	1,4980	+ 216°
Orangenöl v. unreifen Früchten . . . . .	0,8765	21°	1,4536	1,4600	1,4808	+ 26°
Petersilienöl . . . . .	0,9926	8°,5	1,5068	1,5162	1,5471 G.	— 9°
Patchouli . . . . .	0,9554	21°	1,4990	1,5050	1,5194 G.	—
" Penang . . . . .	0,9592	21°	1,4980	1,5040	1,5183 G.	— 120°
" französ. . . . .	1,0119	14°	1,5074	1,5132	1,5202 F.	—
Pfeffermünzöl . . . . .	0,9028	14°,5	1,4612	1,4670	1,4854	— 72°
" Florenz . . . . .	0,9116	14°	1,4628	1,4682	1,4867	— 44°
Rosenöl . . . . .	0,8912	25°	1,4567	1,4627	1,4835	— 7°
Rosmarinöl . . . . .	0,9080	16°,5	1,4632	1,4688	1,4867	— 17°
Rosenholzöl . . . . .	0,9064	17°	1,4843	1,4903	1,5113	— 16°
Santelholzöl . . . . .	0,9750	24°	1,4959	1,5021	1,5227	— 50°
Quendelöl . . . . .	0,8843	19°	1,4695	1,4754	1,4909 G.	—
Terpentinöl . . . . .	0,8727	13°	1,4672	1,4732	1,4938	— 79°
Verbenaöl . . . . .	0,8812	20°	1,4791	1,4870	1,5059 G.	— 6°
Wintergrünöl . . . . .	1,1423	15°	1,5163	1,5278	1,5737	+ 3°
Wermuthöl . . . . .	0,9122	18°	1,4631	1,4688	1,4756 F.	—

Es ergibt sich aus dieser Tabelle, daß das spec. Gew. der meisten rohen Oele bei etwa 0,9 und der Brechungsindex für A zwischen 1,46 und 1,5 liegt, während die Länge des Spectrums (die Differenz von H und A) im Allgemeinen = 0,028 ist. Die dichtereren Oele (Petersilien-, Atherosperma-, Myrrhen-, Wintergrün-, Nelken-, Anis- und Cassien-Oel) machen eine Ausnahme; das Cajeputöl hat die schwächste Wirkung auf die Lichtstrahlen. Das die meisten Differenzen bietende Rotationsvermögen scheint kaum zur Unterscheidung der Oele dienen zu können, sofern ebensowohl verschiedene Proben desselben rohen Oels, wie auch die abgeschiedenen Kohlenwasserstoffe von einander abweichen. Ein Zusatz von Terpentinöl würde jedoch in fast allen Fällen eine Erniedrigung des spec. Gew. und Zusammenziehung des Spectrums bedingen. Ueber die weniger genau bekannten, in der vorstehenden Tabelle aufgeführten Oele giebt Gladstone noch Folgendes an: Das Oel von *Atherosperma moschatum* (Victoria Sassafrasöl) wird durch Destillation der getrockneten Rinde des Baums erhalten; es ist blafs gelb, riecht eigenthümlich und destillirt fast ganz bei 224°. Das Lorbeeröl (aus den Beeren von *Laurus nobilis*) liefert bei der Rectification (zuletzt über Natrium) einen bei 171° siedenden Kohlenwasserstoff,  $C_{20}H_{16}$ , von dem spec. Gew. 0,8502 bei 20°. Der sauerstoffhaltige Theil siedet bei 252°, hat bei 20° das spec. Gew. 1,066 und besteht aus *Nelkensäure*,  $C_{10}H_{12}O_4$ , deren Brechungsindex (1,5402 für D und 1,5539 für F bei 18°) er auch besitzt. Das Birkenrindeöl (von *Betula alba*) enthält neben einem nach Juchten riechenden Oel von höherem, aber nicht constantem Siedepunkt einen bei etwa 171° siedenden, dem Cymol nahestehenden Kohlenwasserstoff. *Calmusöl* besteht fast ganz aus einem bei 260° siedenden Kohlenwasserstoff; gegen Ende der Destillation geht eine kleine Menge des unten erwähnten blauen Körpers über. Das *Cascarillöl* trennt sich bei der Destillation in zwei Kohlenwasserstoffe von sehr verschiedenem Siede-

Optisches  
Verhalten  
verschiedener  
ätherischer  
Oele.

Optisches  
Verhalten  
verschiedener  
ätherischer  
Oele.

punkt; der eine riecht nach Limonenöl, der andere ist dem aus Calmusöl ähnlich. Das *Cedernholzöl* (von *Juniperus virginiana*) ist dickflüssig, sauerstoffhaltig und destillirt größtentheils bei 271°. *Cedratöl* (aus der Rinde von *Citrus medica*, besteht, wie das Limonenöl, fast ganz aus einem Kohlenwasserstoff. *Citronellaöl* (aus den Blättern von *Andropogon Schoenanthus*) besteht fast ganz aus einem sauerstoffhaltigen, bei 200° siedenden Oel von dem spec. Gew. 0,8741 bei 20°. *Dillöl* (aus den Samen von *Anethum graveolens*) enthält eine beträchtliche Menge eines bei 173° siedenden Kohlenwasserstoffs  $C_{20}H_{16}$ , verschieden in den optischen Eigenschaften von denen des Terpentinsöls. *Hollunderöl* (aus den Blüthen von *Sambucus nigra*) entwickelt beim Erhitzen zuerst etwas Wasser und Schwefelwasserstoff, sodann destillirt ein Kohlenwasserstoff,  $C_{20}H_{16}$ , während ein weißer, aus Aether krystallisirender Körper zurückbleibt, der sich nur wenig in Alkohol und gar nicht in Kali oder Ammoniak löst. Das Oel der Blätter von *Eucalyptus resinifera* besteht hauptsächlich aus einem nach Terpentinsöl riechenden Kohlenwasserstoff  $C_{20}H_{16}$ ; das von *Eucalyptus oleosa* ist dem Cajeputöl ähnlich. Das *indische Geraniumöl* (wahrscheinlich identisch mit dem ostindischen Grasöl, von *Andropogon Ivarancusa*) enthält mehrere durch Destillation kaum zu trennende Körper. Das Oel von *Andropogon Nardus* (Lemon-grass oil) ist kaum von dem Citronellaöl zu unterscheiden. Die Oele von *Melaleuca ericifolia* und *linarifolia* gleichen dem Cajeputöl. Das Oel der *Mentha viridis* enthält einen dem Terpentinsöl sehr ähnlichen Kohlenwasserstoff neben einem, dem Carvol isomeren Körper, von dem Siedepunkt 225° und dem spec. Gew. 0,9515. Das *Myrthenöl* (von *Myrtus communis*) besteht zu  $\frac{3}{4}$  aus einem Kohlenwasserstoff,  $C_{20}H_{16}$ , von dem Siedepunkt 160 bis 170°; der rothbraune Rückstand entwickelt Schwefelwasserstoff. *Myrrhenöl* siedet bei etwa 266° und liefert ein sauerstoffhaltiges, leicht verharzendes Oel. Das in alkoholischer Lösung blau schillernde *Neroliöl* (aus den

Blüthen von *Citrus Aurantium*) zerfällt bei der Destillation in einen bei 173° siedenden Kohlenwasserstoff und in ein sauerstoffhaltiges Oel, dem die Fluorescenz und der eigenthümliche Geruch zukommt. *Muskatnussöl* enthält, neben einem dem Carven ähnlichen Kohlenwasserstoff, einen sauerstoffhaltigen Körper, von dem Siedepunkt 224° und dem spec. Gew. 0,9466. Das von *Pogostemon Patchouli* Lindl. abstammende *Patchouliöl* ist bräunlichgelb, etwas dickflüssig und liefert bei 257° einen dem Cubebenöl ähnlichen Kohlenwasserstoff; der höher siedende Theil enthält den beim Wermuthöl erwähnten blauen Körper. *Rosmarinöl* besteht fast ganz aus einem Kohlenwasserstoff, der dem aus Myrthenöl ähnlich ist. *Rosenholzöl* (von *Convolvulus scoparius*) ist etwas dickflüssig und besteht zu  $\frac{4}{5}$  aus einem bei 249° siedenden Kohlenwasserstoff,  $C_{20}H_{16}$ , der nach Rosen und Santelholz riecht. *Santelholzöl* enthält Sauerstoff und destillirt bei 293°. Das tiefrothe *Quendelöl* (von *Thymus Serpyllum*) besteht fast ganz aus einem dem Terpentinöl ähnlichen Kohlenwasserstoff. Das dem Nardenöl ähnlich riechende *Verbenaöl* (von *Aloysia citriodora*) ist roth und liefert bei der Destillation ein sauerstoffhaltiges Oel, während der zurückbleibende verharzte Theil beim Erhitzen Schwefelwasserstoff entwickelt. — *Wermuthöl* (von *Artemisia absinthium*) enthält neben einem Kohlenwasserstoff ein sauerstoffhaltiges Oel (nach Leblanc  $C_{20}H_{16}O_2$ ) und einen mit den letzten Antheilen übergehenden, noch nicht rein dargestellten tiefblauen Körper, das *Coerulein* (1).

Optisches  
Verhalten  
verschiedener  
ätherischer  
Oele.

(1) S. Piesse (Chem. News VIII, 245, 273; Pharm. J. Trans. [2] V, 277; kürzer Compt. rend. LVII, 1016; Chem. Centr. 1864, 320; J. pr. Chem. XCII, 320) nennt diesen blauen Körper *Azulen*. Derselbe habe das spec. Gew. 0,91, entspreche der Formel  $C_{16}H_{12}$ , HO und bilde einen blauen Dampf, welcher nach Versuchen von Brewster die Fähigkeit das Licht zu absorbiren in besonderem Grade an der Stelle zeige, welche zwischen den Fraunhofer'schen Linien A und B liege.

Optisches  
Verhalten  
verschiedener  
ätherischer  
Öle.

Dasselbe wird, wie es scheint, von Natrium nicht angegriffen, aber bei der Destillation in eine harzartige Masse verwandelt. Es löst sich in Aether, Alkohol, Benzol und ätherischen Ölen, enthält keinen Schwefel, entwickelt aber mit Natronkalk erhitzt Ammoniak. Die Lösung zeigt ein (von Gladstone näher beschriebenes) charakteristisches Spectrum. Durch Säuren und Alkalien wird die Farbe in Grün umgewandelt. Der nämliche blaue Körper wird durch Destillation des Kamillen- und Schafgarbenöls erhalten. Ersteres liefert zuerst einen Kohlenwasserstoff in geringer Menge, dann bei etwa  $200^{\circ}$  ein sauerstoffhaltiges Öl und zuletzt bis zu  $320^{\circ}$ , unter Rücklassung eines braunen, nicht in Alkohol aber in Aether löslichen Körpers, das blaue Öl, das als eine Auflösung des Farbstoffs in einem Öl von hohem Siedepunkt zu betrachten ist. Es löst sich leicht in Eisessig und Schwefelkohlenstoff und wird durch schweflige Säure, Schwefelkohlenstoff, Bromwasser oder Thierkohle nicht entfärbt. — Gladstone giebt ferner noch eine tabellarische Uebersicht des spec. Gew., Siedepunkts und der optischen Eigenschaften der aus ätherischen Ölen abstammenden Kohlenwasserstoffe. Dieselben zerfallen danach in zwei Gruppen, von welchen die eine zahlreichere die Kohlenwasserstoffe  $C_{20}H_{16}$  umfasst, deren spec. Gew. unter 0,9 und deren Siedepunkt zwischen  $160$  und  $176^{\circ}$  liegt. Dieselben haben auch alle einen kleineren Brechungsindex (etwa 1,46) und eine größere Empfindlichkeit (Verminderung des Brechungsindex beim Erhöhen der Temperatur um  $10^{\circ}$ ). Die zweite Gruppe enthält die Kohlenwasserstoffe aus Nelken-, Rosenholz-, Cubeben-, Calmus-, Cascarill- und Patchouli-Öl, deren spec. Gew. etwas über 0,9, der Siedepunkt zwischen  $249$  und  $260^{\circ}$  liegt und die wahrscheinlich der Formel  $C_{30}H_{24}$  entsprechen. Das spec. Brechungsvermögen beider Gruppen ist kaum verschieden, während auch bei sehr nahe verwandten Kohlenwasserstoffen das Rotationsvermögen oft bedeutend abweicht.

Nach Kraut und Wahlforfs (1) besitzt das durch Kochen mit weingeistigem Kali von harzartigen Bestandtheilen befreite Wurm-samenöl  $C_{20}H_{18}O_2$  (2) ein geringes Rotationsvermögen nach links, für 100 MM. Oel  $2^{\circ},1$  betragend. Ein inactiver Bestandtheil läßt sich durch gebrochene Destillation nicht abscheiden, wohl aber trübt sich das völlig entwässerte Oel bei der Destillation, sofern ein kleiner Theil des Oels in Wasser und in den Kohlenwasserstoff  $C_{20}H_{18}$  zerlegt wird. Der durch Destillation des Wurm-samenöls über wasserfreie Phosphorsäure entstehende, von Völkel (3) als *Cynen*,  $C_{12}H_9$ , beschriebene Kohlenwasserstoff entspricht nach Kraut und Wahlforfs der Formel  $C_{20}H_{16}$ . Er siedet bei  $172$  bis  $175^{\circ}$  und zeigt kein Rotationsvermögen. Eine Mischung von Wurm-samenöl mit einer gesättigten Lösung von Zweifach-Jodkalium erstarrt zu einem Brei dunkler, metallgrün glänzender Nadeln, die sich nicht umkrystallisiren lassen und an der Luft unter Entwicklung von Jod zu einer braunen Masse zerfließen. Sie werden beim Erhitzen mit Wasser rasch zersetzt und geben an unterschwefligs. Natron  $\frac{3}{4}$  des Jodgehalts ab. Die Analyse der nicht ganz reinen Verbindung gab Zahlen, welche sich auf die Formel  $C_{20}H_{18}O_2$ ,  $2HO + J$  zu beziehen scheinen.

Wurm-samenöl.

K. Kraut und Fr. Schlun (4) haben den von Esterem (5) Anethol genannten flüssigen wie festen Bestandtheil des Anis- und Fenchelöls bezüglich ihres optischen Verhaltens untersucht und gefunden, daß beide Körper inactiv sind und daß die von Luboldt und B u i g n e t am Fenchelöl beobachtete rechtsdrehende Eigen-

Anethol.

(1) Ann. Ch. Pharm. CXXVIII, 293; Arch. Pharm. [2] CXIX, 81; Vierteljahrsschr. pr. Pharm. XIII, 212; Bull. soc. chim. VI, 282. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1862, 460. — (3) Jahresber. f. 1854, 590. — (4) Arch. Pharm. [2] CXVI, 24; im Auss. Zeitschr. Chem. Pharm. 1863, 359; Chem. Centr. 1863, 975. — (5) L. Gmelin's Handb. der Chemie (4. Aufl.) VII, 188.

**Anethol.** schaft ausschließlich nur dem beigemengten Kohlenwasserstoff,  $C_{10}H_{16}$ , zukommt. Fenchelöl und Anisöl sind beide Gemenge von flüssigem und festem Anethol nach verschiedenen Verhältnissen; das Fenchelöl enthält außerdem den eben erwähnten Kohlenwasserstoff. Das feste Anethol aus beiden Oelen schmilzt bei  $21^{\circ},1$ , siedet bei  $232^{\circ}$  und hat das spec. Gew. 0,989 bei  $28^{\circ}$ . Das Anisoïn kann sowohl aus dem festen wie dem flüssigen Anethol, wie auch aus dem Metanethol (am bequemsten aus Anisöl mit Vitriolöl) erhalten werden. Bei der trockenen Destillation zerfällt das reine Anisoïn (und zwar ohne Bildung des von Gerhard t beobachteten Metanetholcamphers) in übergehendes Metanethol und eine weitere isomere Modification, das *Isanethol*, welches zurückbleibt. Das *Metanethol* siedet bei  $232^{\circ},5$ , hat das spec. Gew. 0,9706 bei  $18^{\circ}$ , löst sich, wie oben erwähnt, in Anisoïn und durch mehrstündiges Erhitzen auf  $320^{\circ}$  theilweise in *Isanethol* umwandeln. Das *Isanethol*,  $C_{10}H_{12}O_2$ , ist eine hellgelbe, dickflüssige, dem venetianischen Terpentin ähnliche Masse, welche bei  $380^{\circ}$  keine Veränderung erfährt, sich leicht in Aether, weniger in Weingeist löst und in Berührung mit Schwefelsäure in Anisoïn übergeht. Keine der Modificationen des Anethols erleidet mit weingeistigem Kali eine Zersetzung. Festes Anethol erstarrt nach einigem Stehen mit Phosphorsuperchlorid zu einer körnigen Masse, aus welcher durch Wasser ein dickflüssiges, nicht destillirbares Oel abgeschieden wird, dessen Zusammensetzung der Formel  $C_{10}H_{11}ClO_2$  entspricht.

**Cumarin.** C. Zwenger und H. Bodenbender (1) haben das im Steinklee (*Melilotus officinalis*) enthaltene *Cumarin* näher untersucht. Es ist, wie schon früher von Zwenger und

(1) Ann. Ch. Pharm. CXXVI, 257; im Ausz. J. pr. Chem. XC, 169; Chem. Centr. 1868, 808; Vierteljahrsschr. pr. Pharm. XIII, 252; Bull. soc. chim. VI, 145; Phil. Mag. [4] XXVII, 107.

Dronke (1) angedeutet wurde, verschieden von dem Cumarin der Tonkabohnen. Behandelt man das zur dünnen Extractconsistenz verdampfte wässerige Decoct des Steinklees so lange mit Aether, als der letztere noch eine saure Reaction annimmt, und kocht dann die nach dem Abdestilliren des Aethers bleibende grüne Masse wiederholt mit viel Wasser aus, so scheiden sich beim Erkalten große wohlausgebildete Krystalle aus; eine concentrirtere Lösung trübt sich zuerst milchicht und setzt krystallinisch erstarrende Oeltropfen ab. Die Mutterlauge enthält neben einer neuen krystallisirbaren Säure, der *Melilotsäure*, ein saures Oel, dessen ammoniakalische Lösung sich an der Luft grün färbt. Die ausgeschiedenen Krystalle (von welchen 25 Pfd. trockenes Kraut etwa 5 Grm. liefern) werden durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Wasser unter Zusatz von Thierkohle und etwas Weingeist rein erhalten; sie sind eine Verbindung des Tonka-Cumarins mit Melilotsäure. Dieselbe bildet farblose, scheinbar rhomboëdische Tafeln oder auch feine seideglänzende Nadeln; sie schmeckt gewürzhaft bitter, riecht beim Erwärmen wie das Cumarin aus Tonkabohnen, löst sich wenig in kaltem, leichter in siedendem Wasser, sehr leicht in Alkohol und Aether. Die wässerige, deutlich sauer reagirende Lösung wird durch basisch-essigs. Bleioxyd oder in der Siedehitze durch Bleizucker und Ammoniak gelb gefällt. Eisenchlorid giebt einen rothbraunen Niederschlag; Goldchlorid, sowie salpeters. Silberoxyd-Ammoniak in der Siedehitze werden reducirt. Beim langsamen Erhitzen an der Luft verflüchtigt sich die Verbindung ohne Schmelzung, indem die Dämpfe zuerst nach Cumarin, dann nach Zimmtöl riechen; bei raschem Erhitzen schmilzt sie bei 128°, in einer engen verschlossenen Röhre bei 125° und in wenig heißem Wasser bei 98°. Die Analyse entspricht der Formel  $C_{36}H_{16}O_{10}$ .

(1) In der im Jahresber. f. 1862, 496 citirten Abhandl. über das Ratin.



**Cumarin.** Mit Ammoniak zersetzt sich die Verbindung schon in der Kälte, indem sich Melilotsäure löst, während gewöhnliches, mit dem der Tonkabohnen identisches Cumarin,  $C_{18}H_8O_4$ , größtentheils ungelöst bleibt. Es krystallisirt in farblosen vierseitigen Säulen, schmilzt bei  $64^\circ$ , reagirt neutral, wird nur durch Bleizucker und Ammoniak gefällt und liefert mit Kalihydrat geschmolzen Salicylsäure. Vermischt man die Lösung des melilots. Cumarins (oder auch die wässrige Abkochung des oben erwähnten Aetherextracts) unter sorgfältiger Vermeidung eines lösend wirkenden Ueberschusses mit Bleiessig und wascht dann den erst nach längerem Stehen abfiltrirten Niederschlag zuerst mit Wasser und nach dem Trocknen (zur Entfernung von freiem Cumarin) mit Alkohol und Aether, so liefert er durch Zersetzung mit Schwefelwasserstoff die durch Umkrystallisiren aus Weingeist und wiederholtes Fällen mit Bleiessig zu reinigende *Melilotsäure*,  $C_{18}H_{10}O_6$ . Dieselbe löst sich mit stark saurer Reaction leicht in Wasser, Weingeist und Aether und krystallisirt in kleinen, dendritisch vereinigten Prismen von schwach aromatischem Geruch und adstringirend saurem Geschmack. Sie schmilzt bei  $82^\circ$  und verflüchtigt sich ohne Rückstand, indem sie in Wasser und in ölarartiges, nach Zimmtöl riechendes Anhydrid zerfällt; letzteres reagirt neutral, ist in Wasser schwer löslich und geht bei längerer Berührung damit wieder in Melilotsäure über. Mit Alkalien und Ammoniak bildet die Melilotsäure eine grün fluorescirende Lösung, durch Salpetersäure wird sie in Pikrinsäure verwandelt. Sie zersetzt kohlen. Salze, löst Eisen unter Wasserstoffentwicklung und bildet meist krystallisirbare, sauer reagirende, in Wasser und Weingeist leicht lösliche Salze. Die freie Säure wird durch Bleiessig und in der Wärme auch durch Eisenchlorid gefällt. Das Bleisalz,  $C_{18}H_9PbO_6$ , ist ein krystallinischer, in überschüssigem Bleiessig, aber nicht in kaltem Wasser oder Weingeist löslicher Niederschlag. In dem melilots. Cumarin  $C_{36}H_{16}O_{10} = C_{18}H_8O_4 + C_{18}H_{10}O_6$  sind die bei-

den Bestandtheile direct ohne Ausscheidung von Wasser mit einander vereinigt. Unverbundenes Cumarin (wie es in den Tankabohnen und im Waldmeister vorhanden ist) enthält der Steinklee nicht, so wenig wie die Gartenraute und die Fahamblätter. Es bleibt noch darzuthun, ob in den beiden letzteren das Cumarin ebenfalls an Melilotsäure gebunden ist. Cumarin.

J. Chautard (1) hat Näheres über den schon im Jahresbericht f. 1858, S. 430 erwähnten linksdrehenden, fast ausschließlich nur in dem ätherischen Oel der *Matricaria Parthenium* L. vorkommenden Campher mitgetheilt (vgl. auch S. 394). Das Oel enthält neben dem Campher zwei flüssige Verbindungen in wechselnder Menge. Die eine, unter 200° siedend und linksdrehend, hat die Zusammensetzung des Terpentins,  $C_{10}H_{16}$ , unterscheidet sich aber von diesem darin, daß sie mit Salzsäure nur eine flüssige Verbindung bildet. Sie wird, wie auch der Campher, vorzugsweise durch Destillation der Blätter unmittelbar vor der Blüthezeit gewonnen. Der andere, hauptsächlich in den Blüthen vorhandene, flüssige Bestandtheil ist sauerstoffreicher als der Campher, rechtsdrehend und oberhalb 220° siedend. Der beim Abkühlen des Oels auf — 10° sich nur theilweise abscheidende Campher wird am besten durch Erhitzen des Oels mit Salpetersäure, die mit dem gleichen Vol. Wasser verdünnt ist, und nochmalige Destillation der im Retortenhals sich ansetzenden, zwischen Papier gepressten Krystalle gewonnen. Daß er in dem Oel fertig gebildet vorhanden ist, geht daraus hervor, daß man ihn auch durch Destillation des Oels im Kohlensäurestrom abscheiden kann. Er ist weiß, durchsichtig, riecht rein campherartig, schmilzt bei 175°, siedet bei 204° und sublimirt in kleinen Octaëdern. Das spec. Gew. ist 0,9853 bei 18°, die gefundene Dampfdichte 5,504 Campher.

(1) J. pharm. [3] XLIV, 18.

**Campher.** und die Zusammensetzung entspricht, wie die des rechtsdrehenden Camphers der Laurineen, der Formel  $C_{20}H_{16}O_2$ . Er löst sich sehr leicht in Alkohol, Aether, Chloroform, fetten und flüchtigen Oelen und wird durch Wasser aus der alkoholischen Lösung vollständig, aus der in Chloroform als teigartige, hartnäckig das Lösungsmittel zurückhaltende Masse gefällt. Behandelt man den in Phosphorchlorür gelösten Campher mit Chlor, so tritt unter Entwicklung von Salzsäure Schwärzung ein und Wasser scheidet dann eine zähe chlorhaltige Verbindung ab. Mit concentrirter Salpetersäure entsteht Camphersäure, die sich von der gewöhnlichen nur durch das Rotationsvermögen unterscheidet. Durch Erwärmen mit concentrirter Schwefelsäure erleidet er eine ähnliche Veränderung wie der gewöhnliche Campher. Wasser scheidet dann ein schwach aromatisch riechendes, farbloses Oel ab, welches bei  $-10^\circ$  nicht erstarrt, bei  $240^\circ$  siedet und der Formel  $C_{20}H_{16}O_2$  entspricht. Es hat das spec. Gew. 0,974 bei  $6^\circ$ , wirkt nicht auf das polarisirte Licht und verwandelt sich mit heißer Salpetersäure in ein weiches Harz, ohne Bildung von Camphersäure. Chautard betrachtet dieses Product als identisch mit dem von Ihm (1) früher beschriebenen Camphren. Das Rotationsvermögen des Matricariacamphers ist unter sonst gleichen Bedingungen der Zahl nach ( $33^\circ$ ) dasselbe, wie das des gewöhnlichen Camphers; letzterer ist aber rechtsdrehend, ersterer linksdrehend. — Chautard hat außerdem das Rotationsvermögen einer größeren Zahl ätherischer Oele ermittelt; hinsichtlich der gefundenen, sich meist nur auf Gemenge von wechselnder Zusammensetzung beziehenden Zahlen verweisen wir auf die Abhandlung.

Das Product der trockenen Destillation des Camphers mit Thon (brenzliches Oel des Camphers nach Bouil-

-(1) Jahresber. f. 1857, 488.

lon-Lagrange) ist nach K. Kraut (1) ein Gemenge von Cymen mit unzersetztem Campher.

C. Kosmann (2) hat einige Versuche angestellt, um darzuthun, daß die Angabe Hadelich's (3), das Guajakharz enthalte kein Glucosid, unbegründet sei. Er fand, daß der in Alkohol lösliche Theil des Harzes nach dem Kochen mit verdünnter Schwefelsäure und Abscheiden der letzteren mit kohlen. Baryt eine geringe Menge (auf 9 Grm. nur 0,40 Grm.) einer organischen Substanz liefert, welche alkalische Kupferlösung reducirt.

Das aus dem Perubalsambaum (*Myroxylon Pereirae*) schwitzende Gummiharz enthält nach Attfield (4) 77,4 pC. Harz, 17,1 pC. Gummi (ähnlich dem arabischen Gummi), 1,5 Holzfaser und 4 pC. Wasser nebst wenig flüchtigem Oel. Das Harz ist unkrystallisirbar und röthet schwach Lackmus in alkoholischer Lösung. Diese auf der Rinde sich findende Ausschwitzung ist demnach ganz verschieden von dem demselben Baum entnommenen Perubalsam.

Erhitzt man, nach Alf. Schwartz (5) reines krystal- lisirtes Indigblau mit überschüssigem Chlorbenzoyl, so ent- steht (entsprechend der Gleichung:  $C_{16}H_5NO_2 + C_{14}H_5O_2Cl = HCl + C_{16}H_4(C_{14}H_5O_2)NO_2$ ) Benzoylindigotin als brau- ner, amorpher, bei 108° schmelzbarer Körper. Dasselbe ist unlöslich in Wasser und in Essigsäure, wenig löslich in Alkohol, ziemlich löslich in Aether. Aus der Lösung in Schwefelsäure wird es durch Wasser unverändert ge-

(1) Arch. Pharm. [2] CXVI, 41; J. pharm. [3] XLV, 105. — (2) Bull. soc. chim. V, 391; Chem. Centr. 1864, 348. — (3) Jahresber. f. 1862, 466. — (4) Pharm. J. Trans. [2] V, 248. — (5) Compt. rend. LVI, 1050; Bull. soc. chim. V, 518; Zeitschr. Chem. Pharm. 1863, 396; J. pr. Chem. XCI, 382; Chem. Centr. 1863, 926.

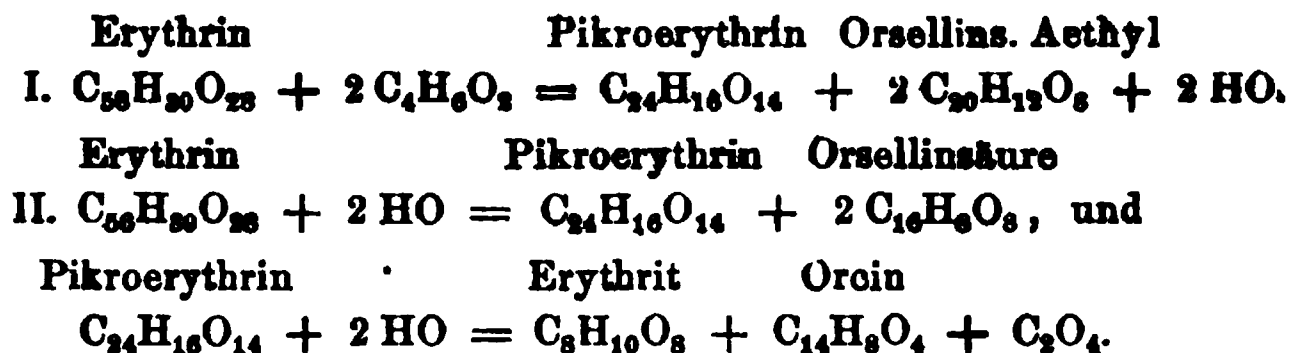
fällt. Bei  $240^{\circ}$  entwickelt es unter Zersetzung reichliche weisse und gelbe Dämpfe. Mit Isatin und Chlorbenzoyl entsteht ganz ähnlich sich verhaltendes dunkelbraunes *Benzoylisatin*,  $C_{15}H_4(C_{14}H_5O_2)NO_4$ .

Flechten-  
stoffe.

J. Stenhouse (1) hat einige weitere Beobachtungen über Flechtenstoffe mitgetheilt. Das Material dazu war theils aus der südamerikanischen Varietät der *Roccella tinctoria* (der Limaflechte), theils aus der *Roccella tinctoria* var. *fuciformis* (der Angolaflechte) dargestellt. Er bestätigt die Angaben Hesse's (2) bezüglich der Zusammensetzung des dibromorsellins. Aethyls,  $C_{16}H_5Br_2(C_4H_5)O_8$ . Die entsprechende Methylverbindung,  $C_{16}H_5Br_2(C_2H_3)O_8$ , wie sie von Stenhouse durch Kochen von Erythrin mit Holzgeist und Behandeln des gebildeten Aethers mit Brom erhalten wurde, krystallisirt in farblosen, platten Nadeln. Sofern diese Aether, gleichgültig ob sie aus Erythrin (aus der Angolaflechte) oder aus Alphaorsellinsäure (aus der Limaflechte) dargestellt sind, dieselben Eigenschaften besitzen, glaubt Stenhouse, daß Schunck's (3) Ansicht gegründet sei, daß nämlich aus Lecanorsäure, Erythrinsäure, Alpha- und Beta-Orsellinsäure durch Kochen mit Alkohol ein und dieselbe Aetherart (Heeren's Pseudoerythrin) gebildet werde. Stenhouse hat ferner beobachtet, daß der von Ihm schon 1848 (4) erhaltene Erythrit (Erythroglucin) [für welchen er dieselbe Formel,  $C_8H_{10}O_8$ , findet, wie Luynes (5)] sich neben Orcin merkwürdigerweise auch bildet, wenn alphaorsellins. Aethyl 5 bis 6 Stunden mit Kalk oder einem anderen Alkali ge-

(1) Lond. R. Soc. Proc. XII, 263; Chem. News VIII, 52; Ann. Ch. Pharm. CXXV, 353; im Ausz. Ann. ch. phys. [8] LXVIII, 205; Bull. soc. chim. V, 508; Zeitschr. Chem. Pharm. 1863, 75; J. pr. Chem. LXXXVIII, 250; Chem. Centr. 1863, 855. — (2) Jahresber. f. 1861, 700. — (3) Jahresber. f. 1847 u. 1848, 764. — (4) Jahresber. f. 1847 u. 1848, 755. — (5) Jahresber. f. 1862, 479; vgl. auch diesen Bericht S. 502 ff.

kocht wird, während Alphaorsellinsäure selbst unter denselben Umständen nur Orcin liefert. Dafs die Aethylgruppe bei der Bildung des Erythrits eine bestimmte Rolle spielt, schliesst Stenhouse auch aus dem Umstand, dafs aus alphaorsellins. Methyl beim Kochen mit Alkalien nur Orcin, aber kein Erythrit und auch kein mit diesem homologer Körper erhalten wird. Bei der Destillation von Erythrit mit starker Jodwasserstoffsäure im Kohlensäurestrom geht eine kleine Menge eines schweren ölartigen Körpers über, dessen Zusammensetzung auf Jodbutyl oder Jodpropyl deutet (vgl. S. 503). Vermischt man eine wässrige Lösung von Betaorcin mit Brom, so entsteht ein wahrscheinlich dem Tribromorcin verwandter, in Nadeln krystallisirbarer Körper, welcher nur wenig in Wasser aber leicht in Alkohol und Aether löslich ist. Für die Metamorphosen des Erythrins bei Einwirkung von Alkohol (I) oder von Alkalien (II) in der Siedehitze giebt Stenhouse die nachstehenden Gleichungen :



Schmelzendes Orcin zersetzt nach Luynes (1) trockenes kohlen. Natron unter Entwicklung von Kohlensäure; aus einer Lösung von kiesels. Natron wird durch wässriges Orcin Kieselsäure abgeschieden und ein Krystall von Orcin verwandelt sich in einer siedenden Lösung von kiesels. Natron ohne Aenderung der Form in gelatinöse Kieselsäure. Eine concentrirte und schwach saure Lösung von schwefels. Chinin oder -Cinchonin trübt sich mit con-

Flechten-  
stoffe.

Orcin.

(1) Compt. rend. LVII, 161; Bull. soc. chim. V, 567; Ann. Ch. Pharm. CXXX, 31; J. pr. Chem. XCII, 249; Zeitschr. Chem. Pharm. 1863, 562; Chem. Centr. 1864, 227.

**Orcin.** centrirtem wässerigen Orcin unter Abscheidung einer ölartigen, an der Luft fest werdenden Verbindung der Base mit Orcin. Pyrogallussäure erzeugt unter denselben Umständen mit schwefels. Chinin einen gelben krystallinischen Niederschlag. Das von Schunck und Stenhouse durch Einwirkung von Chlor auf Orcin neben einem harzartigen Körper erhaltene Substitutionsproduct läßt sich nach Luynes durch Behandlung des Orcins mit chlors. Kali und Salzsäure rein darstellen. Es ist das dem schon bekannten Tribromorcine entsprechende *Trichlororcine*,  $C_{14}H_5Cl_3O_4$ . Beim Uebergießen des Orcins mit Salpetersäurehydrat tritt Feuererscheinung ein; trägt man ersteres aber nach und nach in abgekühlte rauchende Säure ein, so löst es sich ohne Entwicklung rother Dämpfe und durch Wasser wird dann eine rothe, in Alkalien lösliche Masse gefällt. Läßt man die Dämpfe von gewöhnlicher Salpetersäure (von 40°) langsam auf Orcin einwirken, so werden die Krystalle des letzteren zuerst braun, dann roth, unter Bildung eines vom Orcein verschiedenen Farbstoffs. Derselbe löst sich in Wasser, Alkohol und Aether, er färbt ohne Beize Wolle und Seide roth und wird durch Ammoniak vorübergehend, durch fixe Alkalien dauernd violett und durch Säuren wieder hellroth. Durch Kochsalz wird die wässerige Lösung gefällt, aber nach dem Auswaschen des Salzes ist der Farbstoff wieder in Wasser löslich.

**Atrosin.** Das alkoholische Extract der Tollkirschwurzel enthält nach F. Hübschmann (1) in geringer Menge einen schwarzen, durch Ammoniak fällbaren Körper, das *Atrosin*, von welchem Er vermuthet, er bedinge im reinen Zustande das tiefe Schwarz der reifen Tollkirsche und in Verbindung mit einer Säure das gesättigte Roth des Safts. Derselbe sei in Wasser, Alkohol und Aether unlöslich, in

(1) N. Jahrb. Pharm. XIX, 869; Chem. Centr. 1868, 864; Russ. Zeitschr. Pharm. II, 329.

wässerigen Säuren aber löslich und werde daraus durch Ammoniak als schwarzes Pulver gefällt.

Bezüglich des Vorkommens des im neutralen Zustande grüngelb oder bräunlich gefärbten, durch Säuren roth und durch Alkalien oder Bleiessig grün werdenden *Paracarthamins* bemerkt Stein (1), daß durch Ausziehen von Kork mit Alkohol, der mit salzs. Gas gesättigt ist, eine rothe Lösung erhalten werde, welche sich wie die des *Paracarthamins* verhalte. Die rothe Rinde von *Cornus sanguinea* wird mit alkoholischer Kalilösung bisweilen ganz grün und auch in der jungen Rinde der Kugelacacie, des Brombeerstrauchs, in den rothen unfruchtbaren Ausläufern der *Euphorbia cyparissias* und in der zwischen Marksubstanz und Rinde vorhandenen Schicht der Weide findet sich *Paracarthamin*. Die von Stein (2) mit *Paracarthamin*, welches aus Melin (Rutin) oder Meletin (Quercetin) mittelst Natriumamalgam dargestellt war, ausgeführten Analysen ergaben theils der Formel  $C_{40}H_{24}O_{21}$ , theils der Formel  $C_{20}H_{14}O_7$  entsprechende Zahlen; auch ist die Zusammensetzung verschieden, wenn die Lösung des Farbstoffs längere Zeit der Luft ausgesetzt war.

*Paracarthamin.*

Der rothe Fleck in der Blüthe von *Aesculus Hippocastanum*, so wie die anfangs gelbe dann rothe Blüthe von *Aesculus Pavia* färben sich nach Stein (3) wie *Paracarthamin* mit weingeistigem Natron grün. In anderen rothen Blüthen wird zwar der Farbstoff durch Alkalien grün, aber durch essigs. Thonerde, -Magnesia und -Manganoxydul blau, während das *Paracarthamin* durch diese Salze ebenfalls grün wird. Dieser rothe Farbstoff scheint derselbe zu sein, wie der der blauen Blüthen, sofern *Hya-*

Farbstoffe der Blüthen.

(1) J. pr. Chem. LXXXVIII, 298; Arch. Pharm. [2] CXVI, 68; Zeitschr. Chem. Pharm. 1863, 256. — (2) J. pr. Chem. LXXXIX, 491; Zeitschr. Chem. Pharm. 1863, 467; Bull. soc. chim. VI, 55. — (3) J. pr. Chem. LXXXIX, 495; Zeitschr. Chem. Pharm. 1863, 471; Chem. Centr. 1864, 400.; Dingl. pol. J. CLXXIII, 78.



*cinthus botryoïdes* und *Centaurea Cyanus* durch alkoholische Salzsäure roth, dann durch Alkalien grün und durch die genannten essigs. Salze, ja selbst durch kohlens. Magnesia und phosphors. Kalk wieder blau werden. Das Grün entsteht demnach durch starke, das Blau durch schwache Basen und bei unvollständiger Sättigung lassen sich selbst Uebergänge von Roth zu Blau hervorrufen. Stein nimmt hiernach an, der blaue Farbstoff sei eine Verbindung des rothen Farbstoffs mit einer Base und zwar mit Kalk, sofern die Asche der Kornblume sehr viel Kalk enthalte.

Farbstoffe der  
Blätter.

Chatin und Filhol (1) haben den früheren Angaben (2) sich anschließende Mittheilungen über die Farbstoffe der Blätter gemacht. - Blätter, Blüthen und auch andere Gewebe von raschem Wachsthum enthalten eine Substanz A, welche in Berührung mit Sauerstoff braun wird und dann die Herbstfarbe der Blätter bedingt. Chlorophyll wird durch Licht und Luft gelblichbraun und dann durch Salzsäure nur in dem Falle wieder grün, wenn es etwas Xanthin enthält. Alkalien begünstigen diese, von einer Absorption des Sauerstoffs begleitete Veränderung des Chlorophylls. Die Oberfläche junger Blätter (und auch der Blumenblätter) ist mit einer wachsartigen Substanz bedeckt, welche gegen den Herbst hin mehr und mehr verschwindet. Taucht man grüne Blätter in Aether oder besser ammoniakhaltigen Aether und setzt sie dann der Luft aus, so nehmen sie bald, unter Kohlensäurebildung, die Farbe abgestorbener Blätter an, sofern die Substanz A jetzt leichter der Wirkung des Sauerstoffs verfällt. Die meisten weißgefleckten Blätter werden unter diesen Umständen braun und nur in seltenen Fällen (bei *Acer negundo*) bleiben sie weiß, sofern ausnahmsweise die Substanz A fehlt. Die Blätter einiger Pflanzen (des Apfel-

(1) Compt. rend. LVII, 39; Instit. 1868, 214. — (2) Jahresber. f. 1854, 615; f. 1860, 585.

baums z. B.) werden gegen das Ende des Sommers gelb Farbstoffe der Blätter. und dann roth, nie zuerst roth und dann gelb. Die gelben Blätter werden durch die auf einander folgende Wirkung von ammoniakhaltigem Aether und Luft unter Sauerstoffaufnahme roth und durch schweflige Säure oder andere Desoxydationsmittel wieder gelb. Bei anderen Pflanzen werden die Blätter oder auch die Früchte nur gelb, nie roth, wie Chatin und Filhol annehmen in Folge einer nur bis zu diesem Punkt vorschreitenden Oxydation. Die roth gewordenen Blätter enthalten gewöhnlich noch von der gelben Substanz, welche von dem rothen Farbstoff überlagert ist. Erstere läßt sich durch Aether ausziehen und wird dann in Berührung mit Ammoniak und Luft rasch roth. Während die roth gewordenen Blätter der Rebe (*Vitis*) das von Chevreul und Fremy auch in anderen Pflanzen beobachtete Cyanin enthalten, findet sich in den rothen Berberis-Blättern ein anderer, im diffusen Lichte sich nicht färbender Körper. Aether entzieht (jedoch nur im Frühling) den Blättern des Nussbaums (*Juglans regia*) eine farblose, durch Ammoniak und Luft sehr schön violett werdende Substanz. Grüne, gelbe, weisse, rothe oder braune Blätter färben sich mit einer Lösung von Eisenchlorid in Aether mehr oder weniger dunkelschwarz. Sie enthalten, wie fast alle krautartigen Theile der Pflanzen, stets Quercitrin, häufig Gerbsäure, bisweilen auch Gallussäure. Bei der Herbstfärbung verschwinden diese Stoffe wieder und zwar in der Reihenfolge, wie sie genannt sind. Zur Erkennung der Gerbsäure neben Quercitrin empfehlen Chatin und Filhol alkalische Kupferoxydlösung, welche wohl von ersterer aber nicht vom Quercitrin reducirt werde.

Fordos (1) hat einige dürftige Versuche mit dem Grüner Farbstoff des Holzes.

(1) Compt. rend. LVII, 50; N. Arch. ph. nat. XVIII, 107; Zeitschr. Chem. Pharm. 1868, 694; Chem. Centr. 1864, 111; Dingl. pol. J. CLXXI, 466.

Cumarin.

Mit Ammoniak zersetzt sich die Verbindung schon in der Kälte, indem sich Melilotsäure löst, während gewöhnliches, mit dem der Tonkabohnen identisches Cumarin,  $C_{18}H_8O_4$ , größtentheils ungelöst bleibt. Es krystallisirt in farblosen vierseitigen Säulen, schmilzt bei  $64^\circ$ , reagirt neutral, wird nur durch Bleizucker und Ammoniak gefällt und liefert mit Kalihydrat geschmolzen Salicylsäure. Vermischt man die Lösung des melilots. Cumarins (oder auch die wässrige Abkochung des oben erwähnten Aetherextracts) unter sorgfältiger Vermeidung eines lösend wirkenden Ueberschusses mit Bleiessig und wascht dann den erst nach längerem Stehen abfiltrirten Niederschlag zuerst mit Wasser und nach dem Trocknen (zur Entfernung von freiem Cumarin) mit Alkohol und Aether, so liefert er durch Zersetzung mit Schwefelwasserstoff die durch Umkrystallisiren aus Weingeist und wiederholtes Füllen mit Bleiessig zu reinigende *Melilotsäure*,  $C_{18}H_{10}O_6$ . Dieselbe löst sich mit stark saurer Reaction leicht in Wasser, Weingeist und Aether und krystallisirt in kleinen, dendritisch vereinigten Prismen von schwach aromatischem Geruch und adstringirend saurem Geschmack. Sie schmilzt bei  $82^\circ$  und verflüchtigt sich ohne Rückstand, indem sie in Wasser und in ölantiges, nach Zimmtöl riechendes Anhydrid zerfällt; letzteres reagirt neutral, ist in Wasser schwer löslich und geht bei längerer Berührung damit wieder in Melilotsäure über. Mit Alkalien und Ammoniak bildet die Melilotsäure eine grün fluorescirende Lösung, durch Salpetersäure wird sie in Pikrinsäure verwandelt. Sie zersetzt kohlen. Salze, löst Eisen unter Wasserstoffentwicklung und bildet meist krystallisirbare, sauer reagirende, in Wasser und Weingeist leicht lösliche Salze. Die freie Säure wird durch Bleiessig und in der Wärme auch durch Eisenchlorid gefällt. Das Bleisalz,  $C_{18}H_9PbO_6$ , ist ein krystallinischer, in überschüssigem Bleiessig, aber nicht in kaltem Wasser oder Weingeist löslicher Niederschlag. In dem melilots. Cumarin  $C_{36}H_{16}O_{10} = C_{18}H_8O_4 + C_{18}H_{10}O_6$  sind die bei-

den Bestandtheile direct ohne Ausscheidung von Wasser mit einander vereinigt. Unverbundenes Cumarin (wie es in den Tonkabohnen und im Waldmeister vorhanden ist) enthält der Steinklee nicht, so wenig wie die Gartenraute und die Fahambblätter. Es bleibt noch darzuthun, ob in den beiden letzteren das Cumarin ebenfalls an Melilotsäure gebunden ist. Cumarin.

J. Chautard (1) hat Näheres über den schon im Jahresbericht f. 1858, S. 430 erwähnten linksdrehenden, fast ausschließlich nur in dem ätherischen Oel der *Matricaria Parthenium* L. vorkommenden Campher mitgetheilt (vgl. auch S. 394). Das Oel enthält neben dem Campher zwei flüssige Verbindungen in wechselnder Menge. Die eine, unter 200° siedend und linksdrehend, hat die Zusammensetzung des Terpentins,  $C_{20}H_{16}$ , unterscheidet sich aber von diesem darin, daß sie mit Salzsäure nur eine flüssige Verbindung bildet. Sie wird, wie auch der Campher, vorzugsweise durch Destillation der Blätter unmittelbar vor der Blüthezeit gewonnen. Der andere, hauptsächlich in den Blüthen vorhandene, flüssige Bestandtheil ist sauerstoffreicher als der Campher, rechtsdrehend und oberhalb 220° siedend. Der beim Abkühlen des Oels auf — 10° sich nur theilweise abscheidende Campher wird am besten durch Erhitzen des Oels mit Salpetersäure, die mit dem gleichen Vol. Wasser verdünnt ist, und nochmalige Destillation der im Retortenhals sich ansetzenden, zwischen Papier gepressten Krystalle gewonnen. Daß er in dem Oel fertig gebildet vorhanden ist, geht daraus hervor, daß man ihn auch durch Destillation des Oels im Kohlensäurestrom abscheiden kann. Er ist weiß, durchsichtig, riecht rein campherartig, schmilzt bei 175°, siedet bei 204° und sublimirt in kleinen Octaëdern. Das spec. Gew. ist 0,9853 bei 18°, die gefundene Dampfdichte 5,504 Campher.

(1) J. pharm. [3] XLIV, 13.

Cellulose.

sung von Cellulose in Kupferoxydammoniak erforderlich, die man am Zweckmäßigsten in der Art erhält, daß man in einem Scheidetrichter abwechselnde Lagen von Baumwolle und Kupferspännen mit Ammoniak übergießt und die langsam abgelaufene Flüssigkeit wiederholt damit in Berührung bringt, bis die Lösung die gewünschte Stärke besitzt. Diese Lösung wird bekanntlich durch Säuren (selbst Kohlensäure), durch Salze oder Zucker unter Abscheidung der Cellulose, durch Kochen unter gleichzeitiger Fällung von Kupferoxyd zersetzt. Vermischt man eine möglichst kohlensäurefreie Lösung der Cellulose in Kupferoxyd-Ammoniak (wie man sie durch Schütteln einer concentrirten Auflösung von Kupferoxyd-Ammoniak mit Kalkmilch und Lösen der Baumwolle im Filtrat bei Luftabschluß erhalten kann) mit neutralem essigs. Bleioxyd, so entsteht ein nur Cellulose und Bleioxyd enthaltender, in seiner Zusammensetzung aber wechselnder Niederschlag. Eine der Formel  $C_{12}H_{10}O_{10}$ ,  $2 PbO$  entsprechende Verbindung bildet sich, wiewohl nur langsam, durch Einwirkung von feingeriebenem Bleioxyd auf die nicht zu concentrirte Lösung der Cellulose in Kupferoxydammoniak. Sofern sich hieraus ergibt, daß die Cellulose mit 2 Aeq. einer Base verbindbar ist, vermuthet Mulder, daß die Lösung derselben in Kupferoxydammoniak die Verbindung  $C_{12}H_{10}O_{10}$ ,  $CuO$ ,  $NH_4O$  enthalte und daß die in dieser Lösung durch Kali, Natron, Baryt oder Kalk entstehenden blauen gallertartigen Niederschläge analog zusammengesetzt seien. Metallisches Zink fällt aus der blauen Lösung von Cellulose-Kupferoxydammoniak nach und nach alles Kupfer unter Bildung einer farblosen Flüssigkeit, welche ähnliche Eigenschaften besitzt, wie die Kupferverbindung. Gegen das polarisirte Licht verhält sich diese farblose Lösung der Cellulose ganz unwirksam (1). — Mulder (2) beob-

(1) Vgl. auch Béchamp, Jahresber. f. 1856, 674; f. 1860, 521. —

(2) Scheik. Onderz. III. deel, tweede stuk, Onderz. 156.

achtete ferner, daß sich beim Erhitzen von reinem (schwedischem) Filtrirpapier mit Wasser auf 200° eine kleine Menge Zucker (Glucose) bildet.

Ch. Blondeau (1) ist der Ansicht, daß in der Schiefsbaumwolle die Cellulose in eine isomere Modification, die *Fulminose*, umgewandelt sei. Diese Modification entstehe durch Einwirkung starker Säuren oder auch der Wärme allein auf die Cellulose und bilde den Hauptbestandtheil des s. g. Pergamentpapiers (des Products der kurzen Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure auf Filtrirpapier). Die Fulminose verändert sich nicht in Berührung mit Wasser, Säuren oder Alkalien; in rauchender Salpetersäure löst sie sich nicht wie gewöhnliches Papier, bildet aber damit eine Nitroverbindung. Einige Zeit auf 100° erwärmt wird sie so brüchig, daß sie pulverisirt werden kann; bei 140° zerfällt sie sogleich in Wasser und in poröse, äußerst leicht entzündliche Kohle. Ein Stück Baumwollenzeug verwandelt sich zwischen heißen Ziegeln ohne Aenderung des Aussehens in eine sehr brüchige und wie Zunder entzündliche Substanz. Die Fulminose zersetzt sich bei derselben Temperatur wie die Schiefsbaumwolle; sie löst sich in einem Gemenge von Alkohol und Aether, wie auch in Essigäther und verwandelt sich in Essigsäure in eine gallertartige Masse. Kocht man Schiefsbaumwolle mit Schwefelammonium, so bleibt eine Substanz, welche wie die Fulminose bei 140° sogleich in Wasser und Kohle (ohne Bildung von Kohlenwasserstoffen und Essigsäure) zerfällt. — Das durch Einwirkung der Salpetersäure auf Stärke entstehende Xyloidin enthält nach Blondeau eine analoge isomere Modification der Stärke, das *Fulminam*. Man erhält dasselbe durch Zerreiben von mit Schwefelsäure befeuchtetem Stärkmehl, Auflösen des Breies in Wasser und Fällen mit Alkohol als

(1) Ann. ch. phys. [8] LXVIII, 462.

weisen amorphen Niederschlag, der sich von dem Stärkmehl durch sein gummiartiges Aussehen und seine Löslichkeit in Wasser und vom Dextrin dadurch unterscheidet, daß die Lösung das polarisirte Licht nach links ablenkt. Das Fulminam löst sich nicht in weingeisthaltigem Wasser, färbt sich mit Jod blau, bläht sich in der Wärme auf und zersetzt sich bei 120° in Wasser und leicht verbrennliche Kohle. Eine Substanz von denselben Eigenschaften erhält man beim Kochen von Stärkmehl mit Wasser und Fällen der Lösung mit Alkohol oder beim Behandeln von Xyloidin mit Schwefelammonium.

Schiefsbaum-  
wolle.

Schiefsbaumwolle löst sich, nach E. Mulder (1), in Kupferoxydammoniak zu einer grünen, mit Säuren sich nicht trübenden Flüssigkeit. Fällt man nach dem Ansäuern mit Essigsäure das Kupfer mit Schwefelwasserstoff aus, so erhält man ein gelbes Filtrat. Auch in Ammoniak löst sich die Schiefsbaumwolle, wiewohl weit langsamer, mit gelber Farbe auf. Die Lösung enthält, neben nicht näher untersuchten Zersetzungsproducten, nur Oxalsäure. — Beim längeren Kochen von Schiefsbaumwolle mit überschüssigem Ammoniak entsteht nach E. Guignet (2) eine braune Lösung, aus welcher durch Essigsäure eine braune, amorphe, kaum in Wasser, aber in Alkalien und Säuren lösliche stickstoffhaltige Substanz gefällt wird. Die abfiltrirte Lösung enthält ausser einem braunen durch Bleisalze fällbaren Körper eine große Menge von salpeters. und auch salpetrigs. Ammoniak. A. Béchamp (3) erinnert bezüglich der Angaben Guignet's an Seine früheren (4) Beobachtungen über das Verhalten der Schiefsbaumwolle gegen Ammoniak.

(1) Scheik. Onderz. III. deel, tweede stuk, Onderz. 157. — (2) Compt. rend. LVI, 858; Bull. soc. chim. V, 114; Zeitschr. Chem. Pharm. 1863, 191; J. pr. Chem. LXXXIX, 251; Chem. Centr. 1863, 689. — (3) Bull. soc. chim. V, 289; Chem. Centr. 1863, 690. — (4) Jahresber. f. 1855, 681.

E. Divers (1) beobachtete, daß aus schwedischem Pyroxylin.  
Filtrirpapier mittelst Salpeterschwefelsäure bereitetes, in Aether lösliches Pyroxylin bei mehrjähriger Aufbewahrung im zerstreuten Licht sich unter Entwicklung von rothen Dämpfen in eine gallertartige Masse verwandelte, welche Er nach ihren Eigenschaften für Pectinsäure hält. Oxalsäure war nicht gebildet, wohl aber enthielt das saure Waschwasser der in Wasser und verdünnten Säuren unlöslichen, in Alkalien leicht löslichen, gallertartigen Substanz, einen in neutraler Lösung durch essigs. Blei fällbaren Körper, der das Verhalten der Parapectinsäure zeigte.

Nach W. Kabsch (2) löst sich Stärkmehl bei an- Stärkmehl.  
haltendem Erhitzen in Glycerin und wird als lösliche Modification aus dieser Lösung durch Weingeist wieder gefällt. Auch Speichel bewirkt vollkommene Lösung. Leichter lösliche Haloïdsalze sollen das Aufquellen der Stärke bei gewöhnlicher Temperatur begünstigen, während wieder andere Salze, je nach der Concentration der Lösung, die Kleisterbildung mehr oder weniger verhindern.

P. Guichard (3) betrachtet auf Grund des nachstehenden Verhaltens die Jodstärke als eine wirkliche chemische Verbindung. Bei Gegenwart von Alkohol wird Stärkmehl durch Jod nicht gebläut und ebenso verliert die in gelinder Wärme entfärbte Jodstärke nach dem Zusatz von Alkohol die Fähigkeit, beim Erkalten wieder blau zu werden. Mit Aether färbt sich die entfärbte Jodstärke sogleich aber nur vorübergehend unter Bildung eines blauvioletten Niederschlags. Chlorcalcium und Bleiessig geben mit der Jodstärke einen blauen Niederschlag,

(1) Chem. Soc. J. [2] I, 91; Chem. News VII, 154; Zeitschr. Chem. Pharm. 1863, 287; J. pr. Chem. XCI, 58; Chem. Centr. 1863, 690; Bull. soc. chim. VI, 46. — (2) Zeitschr. anal. Chem. II, 216; im Ausz. Chem. Centr. 1864, 303. — (3) Bull. soc. chim. V, 115, 278; Chem. Centr. 1863, 844.



**Stärkmehl.** der wie die letztere, jedoch langsamer beim Erhitzen mit Wasser farblos und beim Erkalten wieder blau wird. Das Wasser, in welchem die Entfärbung stattfand, bleibt beim Erkalten farblos und wird durch salpeters. Silber nicht gefällt. Sehr beträchtliche Mengen von blauer Jodstärke lassen sich durch sehr wenig salpeters. Silber und ohne Bildung eines Niederschlags (wenn die Lösung der Jodstärke schon einige Zeit bereitet war) entfärben; Jodkalium bedingt dann augenblicklich Färbung und Abscheidung von Jodsilber. Die blaue Lösung von Jodstärke wird durch einige Krystalle von Jodkalium roth, unter Bildung von Zweifach-Jodkalium, und ebenso bildet sich beim Vermischen von Stärkmehl mit einer Lösung von Jod in Jodkalium erst nach einiger Zeit etwas blaue Jodstärke. Beim Schütteln von mit Jod übersättigter Jodstärke mit Alkohol entsteht ein blauer Niederschlag, während die überstehende Flüssigkeit den Jodüberschuss enthält; auch Aether erzeugt diesen (jedoch dunkleren) Niederschlag. An der Luft verliert die Jodstärke nach einigen Monaten die Farbe, Salpetersäure ruft dieselbe aber wieder hervor; auch die durch Einleiten von Luft oder Wasserstoff entfärbte Jodstärke wird durch Salpetersäure wieder blau. Guichard nimmt hiernach an, die Jodstärke enthalte das Jod in zwei verschiedenen Zuständen: als farbloses Jodür (wie es wahrscheinlich auch unter dem Einfluß der Wärme entsteht), und als freies, in dem Jodür gelöstes und die blaue Färbung bedingendes Jod. Es steht diese Ansicht in Einklang mit dem Verhalten zu salpeters. Silber. Eine wässrige Jodlösung wird durch salpeters. Silber sogleich gefällt; eine Lösung von Jod in stärkehaltigem Wasser giebt aber anfangs nur einen geringen Niederschlag, sofern lediglich das freie Jod sogleich, das im farblosen Jodür enthaltene jedoch erst in dem Maße ausgefällt wird, als es durch die Salpetersäure abgeschieden wird. Enthält die Flüssigkeit schon von vornherein Jodkalium, so färbt sie sich durch ausgeschiedenes

Jod; gegen Ende der Reaction bringt dagegen ein Zusatz <sup>Stärkmehl.</sup> von Jodkalium (oder Chlorkalium) keine Färbung mehr hervor. Chlorcalcium verhält sich anders, wahrscheinlich weil die Jodstärke durch dasselbe sogleich gefällt wird. Die wässerige Lösung der Jodstärke wird beim Erhitzen anfangs gelblich wie Jodwasser, sofern sich das freie Jod von dem farblosen Jodür trennt; beim Erkalten stellt sich dann die blaue Farbe wieder ein; erhitzt man die Lösung länger, mit der Vorsicht, daß die Joddämpfe völlig entfernt werden, so bleibt nur das farblose Jodür, welches nicht beim Erkalten, wohl aber durch einen Tropfen Salpetersäure blau wird. — Nach R. Kemper (1) entfärbt sich Jodstärke bei Gegenwart von Traubenzucker erst nach längerem Stehen, rascher aber und schon bei gewöhnlicher Temperatur, wenn außer dem Traubenzucker etwas kohlen. Natron zugefügt wird. — Nägeli (2) beschreibt das Verhalten des Jods gegen Stärkmehl und zellige Membranen von dem Gesichtspunkt des Einflusses, welchen die Anziehung des Jods zu verschiedenen Substanzen, die Menge des Wassers oder des Jods, die Temperatur u. s. w. auf die eintretende Färbung oder Entfärbung ausüben. Wir müssen bezüglich der Einzelheiten auf die Abhandlung verweisen.

R. Kemper (3) hat einige Versuche über das Ver- <sup>Dextrin.</sup> halten des Dextrins zu alkalischer Kupferlösung angestellt, aus welchen hervorzugehen scheint, daß verdünnte (einprocentige) Dextrinlösungen das Kupferoxyd nicht reduciren, wohl aber concentrirtere, und daß das Dextrin beim Kochen mit verdünnter Kalilösung nicht in Zucker übergeht.

R. Günsberg (4) beobachtete bei Gelegenheit von <sup>Gummi.</sup> Versuchen, Dextringummi in zuckerhaltigen Lösungen mit-

(1) Arch. Pharm. [2] CXV, 253; Chem. Centr. 1864, 288. — (2) Instit. 1863, 263. — (3) Arch. Pharm. [2] CXV, 250; Chem. Centr. 1864, 319; Vierteljahrsschr. pr. Pharm. XIII, 436. — (4) J. pr. Chem. LXXXVIII, 237; Dingl. pol. J. CLXIX, 67; Chem. Centr. 1863, 460; Vierteljahrsschr. pr. Pharm. XIII, 255; Bull. soc. chim. V, 526.

**Gummi.** telst Alkohol volumetrisch zu bestimmen (1), daß zur Ausfällung des Dextringummis aus einer Pflanzenleim enthaltenden Lösung (der Bierwürze) eine größere Menge Alkohol erforderlich sei, als aus einer reinen Gummilösung und daß Dextringummi und Pflanzenleim bei Gegenwart von Säure nicht in jedem Verhältniß sich mischen. In der sauren Lösung des Pflanzenleims entsteht auf Zusatz von Dextringummi ein weder in mehr Säure noch im Ueberschuß der Gummilösung verschwindender Niederschlag. Ganz so verhält sich das Dextringummi auch gegen Albumin. Versetzt man eine klare, mit nur wenig einer Mineralsäure oder einer beliebigen Menge einer organischen Säure angesäuerte kalte Lösung von Eieralbumin mit Dextringummi (gleichgültig ob dasselbe mittelst Diastase oder Schwefelsäure aus Stärkmehl bereit war), so entsteht ein starker flockiger Niederschlag, der sich weder in einem Ueberschuß von Säure, noch von Dextrin auflöst. Zur vollständigen Ausfällung des Albumins ist eine bestimmte Menge des Dextrins erforderlich und je nachdem mehr oder weniger von letzterem zugefügt wird, bleibt entweder Dextrin oder Albumin in Lösung. Auch arabisches Gummi bewirkt in einer angesäuerten Albuminlösung einen Niederschlag, jedoch nur dann, wenn wenig Gummi im Verhältniß zum Albumin zugefügt wird. Der geringste Ueberschuß an Gummi bringt den Niederschlag zum Verschwinden und die Lösung besitzt jetzt die (der schwach angesäuerten Albuminlösung vor dem Gummizusatz nicht zukommende) Fähigkeit, beim Erhitzen flockig zu gerinnen. Es läßt sich durch dieses Verhalten das Dextringummi von dem natürlichen (arabischen) Gummi unterscheiden.

**Rohrzucker.** F. V. Jodin (2) hat Seine Untersuchungen (3) über

(1) Vgl. Jahresber. f. 1861, 872. — (2) Compt. rend. LVII, 484; Bull. soc. chim. VI, 366; Chem. Centr. 1864, 278. — (3) Vgl. Jahresber. f. 1861, 722; f. 1862, 472.

die durch Einwirkung eines Alkoholferments entstehenden **Rohrzucker.** Modificationen des Rohrzuckers fortgesetzt. Von der Vorstellung ausgehend, daß der Rohrzucker (die Saccharose), der unter gewissen Umständen in Parasaccharose (mit dem Drehungsvermögen nach rechts =  $+107^\circ$ ) und in Levulose (mit dem Drehungsvermögen nach links =  $-107^\circ$ ) übergehen könne, auch eine der Traubensäure entsprechende inactive Modification bilden müsse, suchte Jodin diese letztere Zuckerart zu erzeugen. Nach Seiner Angabe bildet sich die inactive Saccharose, wenn man eine mit phosphors. Natron und schwefels. Ammoniak in bestimmten Verhältnissen gemischte Lösung von Candiszucker der Luft darbietet, wo ein die alkoholische Gährung bedingendes Ferment, eine der gewöhnlichen Bierhefe ähnliche, aber in der Wirkung auf den Zucker verschiedene Torulacee auftritt. Die hierbei gebildete inactive Saccharose scheint nicht zu krystallisiren; sie reducirt alkalische Kupferlösung nicht und verhält sich gegen verdünnte Säuren wie der Rohrzucker, sofern durch deren Einwirkung eine linksdrehende und auch Kupferoxyd reducirende Zuckerart entsteht. Während aber das Rotationsvermögen der aus Rohrzucker entstehenden Modification (nach Dubrunfaut ein Gemenge gleicher Aeq. Glucose mit dem Drehungsvermögen nach rechts =  $+53^\circ$  und Levulose, mit dem Drehungsvermögen nach links =  $-106^\circ$ ) =  $-26^\circ$  ist, beträgt das Rotationsvermögen des aus inactiver Saccharose entstehenden Products  $-69^\circ$ . Die beiden aus Rohrzucker entstehenden Zuckerarten lassen sich mittelst Kalk trennen, sofern die rechtsdrehende Form (Glucose) ein sehr leichtlösliches, die linksdrehende Form dagegen ein schwerlösliches Kalksaccharat bildet. Auch die aus der inactiven Saccharose mittelst Säuren erzeugten, wie es scheint sämmtlich linksdrehenden, aber von der Levulose verschiedenen Modificationen lassen sich nach Jodin auf Grund der verschiedenen Löslichkeit ihrer Kalkverbindungen von einander trennen. Das Verfahren selbst

sowie die weiteren Eigenschaften dieser Zuckerarten sind jedoch von Ihm nicht näher angegeben. — C. Scheibler (1) hat gefunden, daß die von Dubrunfaut (2) beschriebene Ausscheidung von Traubenzucker aus dem (neben diesem noch linksdrehenden nicht krystallisirbaren Zucker enthaltenden) Product der Einwirkung von Säuren auf Rohrzucker nur unter Mitwirkung des Lichts, nicht aber im Dunkeln und zwar um so rascher erfolgt, je intensiver das Licht ist. Sofern der Honig der Bienen dieselbe Erscheinung zeigt, vermuthet Scheibler, daß hierin der Grund zu suchen sei, warum die Bienen den Eintritt des Lichts in den Stock sorgfältig zu verhindern suchen.

Trauben-  
zucker.

Aus einer 2 Aeq. Traubenzucker (aus Stärkmehl bereitet) und 1 Aeq. Bromnatrium enthaltenden wässerigen Lösung krystallisirt nach J. Stenhouse (3) bei langsamer Verdunstung eine der Formel  $C_{24}H_{24}O_{24} + NaBr$  entsprechende Verbindung. Die Krystalle, obwohl wasserfrei, sind nach W. H. Miller's Bestimmung mit der Chlornatriumverbindung  $C_{24}H_{24}O_{24}, NaCl + 2HO$  isomorph; es sind Rhomboëder mit  $76^{\circ}40'$  Endkantenwinkel; ihre Endecken sind durch die zurundend auftretende Endfläche abgestumpft ( $OR : R$  berechnet  $= 115^{\circ}4'$ ). Aus einer Lösung von Traubenzucker und Chlorkalium krystallisirt keine Verbindung, sondern nur ein Gemenge beider Substanzen.

E. Röders (4) untersuchte einen Honig, welcher von ausschließlich mit Traubenzucker gefütterten Bienen stammte. Derselbe war hart, gelbweiß und weit weniger süß als gewöhnlicher Honig. Er enthielt nur Rechts-  
traubenzucker, keine Spur Invertzucker oder Rohrzucker. In Heidhonig wurde dagegen nur Invertzucker (Rechts-

(1) Dingl. pol. J. CLXIX, 379; J. pharm. [3] XLIV, 452; Bull. soc. chim. VI, 281. — (2) Jahresber. f. 1847 u. 1848, 792; f. 1849, 464; f. 1856, 637. — (3) Chem. Soc. J. [2] I, 297; im Ausz. Ann. Ch. Pharm. CXXIX, 286; Chem. Centr. 1864, 64; Bull. soc. chim. VI, 60. — (4) Arch. Pharm. [2] CXVI, 29; Vierteljahrsschr. pr. Pharm. XIII, 214; im Ausz. Zeitschr. Chem. Pharm. 1863, 359; Chem. Centr. 1863, 1008.

traubenzucker und Linksfruchtzucker zu gleichen Aequivalenten) gefunden; Cubahonig enthielt ausser Invertzucker überwiegend Rechtstraubenzucker, aber ebenfalls keinen Rohrzucker.

E. Reichardt (1) hat die Producte genauer untersucht, welche bei der Einwirkung von Kupferoxyd auf Traubenzucker in alkalischer Lösung entstehen. Versetzt man frisch gefälltes Kupferoxyd mit einem Uebermaße von Traubenzucker, so tritt in der klaren tiefblauen Lösung schon bei gewöhnlicher Temperatur, rascher bei 30 bis 40°, sehr rasch bei 60° Reduction ein; bei grossem Ueberschusse an Alkali färbt sich in der Wärme die Lösung leicht gelb oder braun, bei geringem Ueberschusse neutralisirt sich das Alkali, indem dann die Reduction aufhört. Wendet man auf 1 Aeq. Traubenzucker,  $C_{12}H_{22}O_{11}$ , genau 10 Aeq. Kupferoxyd ( $CuO$ ) als lösliches Kupfersalz an, so bildet sich selbst bei einem Ueberschusse an Alkali keine klare Lösung; gleichwohl erfolgt die Reduction des Kupferoxyds vollständig. Zur Gewinnung der aus dem Zucker entstehenden Producte — Gummisäure und Gummi. — verfährt man am besten in folgender Weise: Man erwärmt 50,73 Th. essigs. Kupfer ( $C_4H_3CuO_4 + HO$ ) und 10 Th. (oder etwas mehr) Traubenzucker mit stets nur wenig überschüssigem Alkali auf 60° bis zur vollständigen Reduction und vermischt dann das nur wenig gefärbte, mit Essigsäure schwach übersättigte Filtrat mit Bleizucker oder im neutralen Zustande mit Chlorbaryum. Der Niederschlag besteht aus einem gummis. Salz; die abfiltrirte Flüssigkeit enthält Gummi, welches durch Bleiessig oder besser durch Bleizucker und Ammoniak ausgefällt wird. Zur Darstellung der *Gummisäure* zerlegt man das gut aus-

(1) Ann. Ch. Pharm. CXXVII, 297; Arch. Pharm. [2] CXVII, 29; Chem. Centr. 1864, 45; Bull. soc. chim. VI, 197; vgl. auch die von Bödeker und Struckmann (Jahresber. f. 1856, 648) mittelst Milchsucker erhaltenen Resultate.

**Gummisäure** gewaschene Bleisalz mit Schwefelwasserstoff, das Barytsalz mit verdünnter Schwefelsäure und verdunstet das Filtrat in ganz gelinder, 60° nicht übersteigender Wärme. Die leicht sich dunkel färbende Säure aus dem Bleisalz verwandelt man zweckmäßig vorher durch Neutralisiren mit Ammoniak und Fällern mit Chlorbaryum in das Barytsalz. Die Gummisäure,  $C_6H_5O_{10}$  (?), ist leicht in Wasser und Weingeist löslich, schmeckt und reagirt stark sauer und krystallisirt in rhombischen Säulen, welche beim Erwärmen über 60° sich zersetzen. Schon bei 100 bis 120° entwickeln sich weisse, saure, weder Wasser noch Kohlensäure enthaltende Dämpfe; bei 130° tritt Bräunung, bei 150° Schmelzung ein, indem sich neben den sauren Zersetzungsproducten auch Wasser bildet; bei 200° beträgt der Gewichtsverlust 55 pC. und der Rückstand ist dann fast unlöslich in Wasser. Die gummis. Alkalien sind leichtlöslich, das Kalksalz,  $2CaO, C_6H_5O_{10} + 2HO + HO$ , ist ein flockiger, in Säuren wie in Chlorcalcium leichtlöslicher Niederschlag; das auch in verdünnter Essigsäure schwerlösliche Barytsalz,  $2BaO, C_6H_5O_{10} + HO$ , zersetzt sich schon bei 100° unter Bildung von Wasser und Kohlensäure; das Bleisalz,  $3PbO, C_6H_5O_{10} + 3HO$ , ist schwer in Essigsäure, leicht in Salpetersäure löslich; das Silbersalz,  $2AgO, C_6H_5O_{10}$ , ist ein gelblicher, rasch sich schwärzender Niederschlag, der bei 135 bis 150° unter Verpuffung sich zersetzt. Das neben Gummisäure gleichzeitig entstehende Gummi wird mit Bleizucker und Ammoniak gefällt und nach der Zersetzung des gut ausgewaschenen Niederschlags mit Schwefelwasserstoff durch Verdampfen des sich dunkel färbenden Filtrats, nochmaliges Lösen in wenig Wasser und wiederholtes Fällern mit Alkohol erhalten. Ein Gehalt an Alkali ist auf diesem Wege nicht zu entfernen. Es ist geschmacklos, von schwach saurer Reaction, leicht in Wasser zu einer klebenden Flüssigkeit löslich, selbst etwas zerfließlich. Mit Salpetersäure bildet es Oxalsäure, mit Schwefelsäure Zucker und mit essigs.

Kupfer bei Gegenwart von Alkali eine blaue Flüssigkeit, die beim Kochen einen grünlichen Niederschlag giebt. Aus der Analyse des 21,8 pC. Natron enthaltenden Gummi-Natrons und des 32,2 pC. Baryt enthaltenden Gummi-Baryts berechnet Reichardt für das Gummi die Formel  $C_{12}H_{12}O_{12}$ ; die Natronverbindung wäre dann  $5 NaO, 3 C_{12}H_{12}O_{12}$ , die durch Digeriren mit kohlens. Baryt erhaltene Barytverbindung  $7 BaO, 6 C_{12}H_{12}O_{12}$ . Für die Bildung der Gummisäure und des Gummi's aus Zucker giebt Reichardt die Gleichung:



Schönbein ist im Verfolg Seiner Untersuchungen über Ozon und Antozon und über die Verbreitung der Gährung, Fäulnis und Verwesung. Materien, welche die Bildung derselben veranlassen, zu Ansichten vom Wesen der Gährungsprocesse geführt worden, welche sowohl von den bisherigen, als von den durch die Forschungen Pasteur's und Anderer in den Vordergrund getretenen Vorstellungen abweichen. In der hierauf bezüglichen Abhandlung (1) erinnert Schönbein zunächst daran, daß schon früher das Vorkommen ozonbildender Substanzen im Pflanzenreiche von Ihm nachgewiesen wurde (2). Er hat nun weiter gefunden, daß sehr viele Pflanzen- und Thierstoffe Wasserstoffsuperoxyd zu zerlegen und wasserstoffsuperoxydhaltige Guajactinctur zu bläuen vermögen. In mehr oder weniger hohem Grade besitzen diese Eigenschaft: Kleber, Diastase, Emulsin, Myrosin und Hefe (diese bläut jedoch die wasserstoffsuperoxydhaltige Guajactinctur nicht), alle frischen Samen und Wurzeln und meistens auch die übrigen frischen Pflanzentheile; ferner Blutkörperchen, Speichel (der am Morgen abgesonderte ist der wirksamste), Nasenschleim und die Schleimhäute im Allgemeinen, sowohl im frischen als im

(1) J. pr. Chem. LXXXIX, 323; im Ausz. Bull. soc. chim. V, 442; J. pharm. [8] XLIV, 353; Chem. Centr. 1864, 392. — (2) Jahresber. f. 1856, 265 ff.



Gährung,  
Fäulnis und  
Verwesung.

trockenen Zustände (Harnblase des Schweins und Kälbermagen wurden geprüft; sie zersetzen das Wasserstoffsuperoxyd, bläuen jedoch die wasserstoffsuperoxydhaltige Guajactinctur nicht). Die meisten der genannten vegetabilischen Substanzen geben, mit Wasser zerstampft, einen Auszug, welcher die Guajactinctur schon für sich bläut, diese Eigenschaft jedoch nach kurzer Zeit verliert, indem er sich dunkler färbt, während er die Fähigkeit, Wasserstoffsuperoxyd zu zersetzen, noch behält; letztere wird beim Erhitzen auf 100°, sowie durch Schwefelwasserstoff vernichtet. Da die nämlichen Einflüsse auch die Wirksamkeit der Gährungserreger aufheben, so nimmt Schönbein an, daß dieselben Substanzen, welche die Zersetzung des Wasserstoffsuperoxydes bewirken, gleichzeitig auch Fermente sind. Er spricht, an Seine früher gegebene Erklärung (1) der katalytischen Wirksamkeit des Platins anknüpfend, die Ansicht aus, daß auch die Gährungsvergänge auf einer katalytischen Wirkung jener Stoffe beruhen, durch welche eines oder das andere der Elemente einer Verbindung in einen allotropen Zustand übergeführt werde und die Verbindung selbst in Folge davon entweder zerfalle, wie bei der Gährung des Zuckers und der Spaltung der Glucoside, oder sich mit einer anderen vereinige, wie bei der Bildung von Glucose aus Stärkmehl und Wasser unter dem Einfluß der Diastase oder des Speichels (2). Schönbein bespricht noch, wie den Trägern der katalytischen Eigenschaft, bei ihrer allgemeinen Verbreitung im pflanzlichen und thierischen Organismus, ein wesentlicher Einfluß auf die Metamorphose des Stoffs zukommen müsse und stellt weitere Mittheilungen hierüber in Aussicht.

Pasteur hat Seine Forschungen über die Natur und die Wirkungsweise der Fermente nun auch auf die Fäul-

(1) Jahresber. f. 1862, 48. — (2) Auch Kleber und Emulsin führen nach Schönbein Stärke in Glucose über.

nifs und Verwesung<sup>1</sup> ausgedehnt. — Die Fäulnifs definirt Derselbe in einer vorläufigen Notiz (1) als einen durch thierische Fermente von der Gattung *Vibrio* (die sechs bekannten Species dieser Gattung sind vielleicht ebensoviel besondere Fermente), hervorgerufenen und unterhaltenen Gährungsvorgang, an welchen sich bei freiem Luftzutritt stets ein Verwesungsproceß anschliesst. — In einer fäulnissfähigen, lufthaltigen Flüssigkeit, die in verschlossenem Gefässe sich selbst überlassen bleibt, entwickeln sich zuerst Infusorien (*Monas crepusculum* und *Bacterium termo*), welche den Sauerstoff der Luft absorbiren und durch Kohlensäure ersetzen, wonach sie absterben und sich am Boden des Gefässes als Niederschlag ansammeln. Hierauf beginnt die Entwicklung der Vibrien, wenn die Flüssigkeit Keime derselben enthält, und gleichzeitig tritt die Fäulnifs ein. Sind solche Keime nicht zugegen, oder war der Sauerstoff nicht vollständig absorbirt, so findet (im letzteren Falle weil die Vibrien nur in einer sauerstofffreien Atmosphäre leben können) (2) keine Fäulnifs statt. Unter allen Umständen werden jedoch die Fäulnissproducte bei Luftabschluss nicht weiter verändert. — Wenn die fäulnissfähige Flüssigkeit dem vollen Luftzutritt ausgesetzt ist, so entwickeln sich die Sauerstoff consumirenden Infusorien wie im ersten Falle, aber in continuirlicher Weise; ihre successiven Generationen überziehen die Oberfläche der Flüssigkeit mit einer Haut, welche sich unaufhörlich erneuert und den Sauerstoff vom Innern der Flüssigkeit vollständig abschliesst. Der Vorgang nimmt dann den angegebenen Verlauf, die gebildeten Fäulnissproducte zer-

Gährung,  
Fäulnifs und  
Verwesung.

(1) Compt. rend. LVI, 1169; Instit. 1863, 201; Zeitschr. Chem. Pharm. 1863, 631; J. pr. Chem. XCI, 88; Chem. Centr. 1864, 467. —

(2) Pasteur unterscheidet die Infusorien, welche nur bei Luftabschluss leben oder wenigstens nur dann wie Fermente wirken, als Anaërobies oder Zymiques (von ζύμη Hefe), von solchen die, wie *Monas* und *Bacterium*, Sauerstoff nöthig haben; letztere nennt Er Aërobies oder Asymiques; vgl. auch S. 581, 582.

Gährung,  
Fäulnis und  
Verwesung.

fallen jedoch ihrerseits unter dem Einfluss der oberflächlichen Infusorienschichte zuletzt vollständig in Wasser, Kohlensäure und Ammoniak. Die letzte Phase ist demnach ein Verwesungsprocess (in sehr dünnen Flüssigkeitsschichten kann dieser ausschliesslich auftreten), welchem die Producte der Fäulnis sowie die abgestorbenen Infusorien und Vibrionen durch die Vermittelung der Bacterien und Mucorarten unterliegen (1). Als Beispiel für den Unterschied im Erfolg, je nachdem die Luft frei Zutreten kann oder abgeschlossen ist, führt Pasteur an, dass die Fäulnis des milchs. Kalks bei Luftabschluss mit der Bildung von butters. Kalk und anderen Producten ihr Ende erreiche, während bei Luftzutritt auch der butters. Kalk schliesslich verschwinde. — Die Fäulnis fester Substanzen (thierischer Leichen) beginnt an den Regionen (Oberfläche des Körpers, Darmcanal), wo sich Vibrionen oder ihre Keime vorfinden, von welchen die ersteren bis dahin durch die normale Ernährung der Organe an ihrer Wirksamkeit gehindert waren. Sind Vibrionen nicht vorhanden oder ist ihre Ausbildung gehemmt (wie bei einem Stück Fleisch, das in ein mit Weingeist imprägnirtes Tuch eingeschlagen und in einem verschlossenen Gefässe verwahrt wird), so findet zwar die eigentliche Fäulnis oder Zersetzung durch Vibrionen nicht statt; da aber die festen und flüssigen Bestandtheile nichts desto weniger auf einander reagiren, so entwickelt sich bei kleinen Mengen als Beweis einer Veränderung der eigenthümliche Wildpretgeruch; bei grösseren treten die Erscheinungen des Brandes (*gangrène*) ein. Letzteren betrachtet Pasteur als von der Fäulnis wesentlich verschieden und dem Reifen der Früchte nach der Trennung von der Mutterpflanze vergleichbar (2). —

(1) Vgl. Jahresber. f. 1861, 726. — (2) Nach J. Lemaire, welcher in der S. 582 angef. Mittheilung alle diese auf Fäulnis bezüglichen Angaben Pasteur's bestreitet, findet die Fäulnis nicht bei Abschluss von Sauerstoff statt, auch ist die Gangrène nicht von derselben

Beständig der Verwesung hat Pasteur (1) eine Reihe von Versuchen mitgetheilt, welche Er als entscheidende Beweise dafür betrachtet, daß organische Substanzen durch vollkommen reine Luft nicht oxydirt werden. — Wässriger Hefenauszug, mit Zucker versetzt und zum Sieden erhitzt, wurde mit dem doppelten Volum ausgeglühter Luft in einen Glaskolben eingeschmolzen und 3 Jahre, zum Theil bei einer Temperatur von 25-30°, sich selbst überlassen. Die Flüssigkeit hatte nach Verlauf dieser Zeit ihre Durchsichtigkeit bewahrt; die Luft im Kolben zeigte die Zusammensetzung: O 18,1; CO<sub>2</sub> 1,4; N 80,5 Vol. Harn und Milch, beide vorher zum Sieden erhitzt, wurden bei gleicher Behandlung und Dauer der Aufbewahrung ebenfalls nur spurweise oxydirt; der Harn hatte sich etwas dunkler gefärbt und Krystalle von Harnsäure und phosphors. Salzen abgeschieden, die Milch war nicht geronnen und reagierte noch alkalisch. Frischer Harn und frische Milch verhielten sich in ausgeglühter Luft ganz ähnlich. Wurden dieselben Substanzen mit gewöhnlicher Luft eingeschlossen, so war der ganze Sauerstoffgehalt derselben in wenigen Tagen unter gleichzeitiger Entwicklung wechselnder Mengen von Kohlensäure absorbirt. — Sägespähne von Eichenholz, die mit wenig Wasser zum Sieden erhitzt waren, absorbirten aus völlig reiner Luft in einem Monat nur wenige CC. Sauerstoff, während dieselbe Menge gleichartiger Spähne, befeuchtet aber nicht erhitzt und mit gewöhn-

Gährung,  
Fäulnis und  
Verwesung.

verschieden und leben die Vibrionen nicht in einem sauerstofffreien Medium. Derselbe unterscheidet bei der Fäulnis eine Periode des üblen Geruchs (*période fétide*), in welcher Er Infusorien von 30 verschiedenen Arten beobachtet hat, und eine darauf folgende Periode der Reinigung (*d'épuration*), in welcher diese Infusorien verschwinden und im Lichte durch grüne Materie (Euglenen, Vorticellen und Protococcusarten) ersetzt werden; bei Abschluß des Lichtes kann diese Reinigungsperiode ebenfalls eintreten, die grüne Materie zeigt sich jedoch in diesem Falle nicht. — (1) *Compt. rend.* LVI, 734; *Instit.* 1868, 428; *Bull. soc. chim.* V, 479; *Chem. News* VII, 280; *Chem. Centr.* 1864, 465.

**Gummi.** telst Alkohol volumetrisch zu bestimmen (1), daß zur Ausfällung des Dextringummi aus einer Pflanzenleim enthaltenden Lösung (der Bierwürze) eine größere Menge Alkohol erforderlich sei, als aus einer reinen Gummilösung und daß Dextringummi und Pflanzenleim bei Gegenwart von Säure nicht in jedem Verhältniß sich mischen. In der sauren Lösung des Pflanzenleims entsteht auf Zusatz von Dextringummi ein weder in mehr Säure noch im Ueberschuß der Gummilösung verschwindender Niederschlag. Ganz so verhält sich das Dextringummi auch gegen Albumin. Versetzt man eine klare, mit nur wenig einer Mineralsäure oder einer beliebigen Menge einer organischen Säure angesäuerte kalte Lösung von Eieralbumin mit Dextringummi (gleichgültig ob dasselbe mittelst Diastase oder Schwefelsäure aus Stärkmehl bereitet war), so entsteht ein starker flockiger Niederschlag, der sich weder in einem Ueberschuß von Säure, noch von Dextrin auflöst. Zur vollständigen Ausfällung des Albumins ist eine bestimmte Menge des Dextrins erforderlich und je nachdem mehr oder weniger von letzterem zugefügt wird, bleibt entweder Dextrin oder Albumin in Lösung. Auch arabisches Gummi bewirkt in einer angesäuerten Albuminlösung einen Niederschlag, jedoch nur dann, wenn wenig Gummi im Verhältniß zum Albumin zugefügt wird. Der geringste Ueberschuß an Gummi bringt den Niederschlag zum Verschwinden und die Lösung besitzt jetzt die (der schwach angesäuerten Albuminlösung vor dem Gummizusatz nicht zukommende) Fähigkeit, beim Erhitzen flockig zu gerinnen. Es läßt sich durch dieses Verhalten das Dextringummi von dem natürlichen (arabischen) Gummi unterscheiden.

**Rohrzucker.** F. V. Jodin (2) hat Seine Untersuchungen (3) über

(1) Vgl. Jahresber. f. 1861, 872. — (2) Compt. rend. LVII, 484; Bull. soc. chim. VI, 366; Chem. Centr. 1864, 278. — (3) Vgl. Jahresber. f. 1861, 722; f. 1862, 472.

die durch Einwirkung eines Alkoholferments entstehenden Rohrzucker. Modificationen des Rohrzuckers fortgesetzt. Von der Vorstellung ausgehend, daß der Rohrzucker (die Saccharose), der unter gewissen Umständen in Parasaccharose (mit dem Drehungsvermögen nach rechts =  $+107^{\circ}$ ) und in Levulose (mit dem Drehungsvermögen nach links =  $-107^{\circ}$ ) übergehen könne, auch eine der Traubensäure entsprechende inactive Modification bilden müsse, suchte Jodin diese letztere Zuckerart zu erzeugen. Nach Seiner Angabe bildet sich die inactive Saccharose, wenn man eine mit phosphors. Natron und schwefels. Ammoniak in bestimmten Verhältnissen gemischte Lösung von Candiszucker der Luft darbietet, wo ein die alkoholische Gährung bedingendes Ferment, eine der gewöhnlichen Bierhefe ähnliche, aber in der Wirkung auf den Zucker verschiedene Torulacee auftritt. Die hierbei gebildete inactive Saccharose scheint nicht zu krystallisiren; sie reducirt alkalische Kupferlösung nicht und verhält sich gegen verdünnte Säuren wie der Rohrzucker, sofern durch deren Einwirkung eine linksdrehende und auch Kupferoxyd reducirende Zuckerart entsteht. Während aber das Rotationsvermögen der aus Rohrzucker entstehenden Modification (nach Dubrunfaut ein Gemenge gleicher Aeq. Glucose mit dem Drehungsvermögen nach rechts =  $+53^{\circ}$  und Levulose, mit dem Drehungsvermögen nach links =  $-106^{\circ}$ ) =  $-26^{\circ}$  ist, beträgt das Rotationsvermögen des aus inactiver Saccharose entstehenden Products  $-69^{\circ}$ . Die beiden aus Rohrzucker entstehenden Zuckerarten lassen sich mittelst Kalk trennen, sofern die rechtsdrehende Form (Glucose) ein sehr leichtlösliches, die linksdrehende Form dagegen ein schwerlösliches Kalksaccharat bildet. Auch die aus der inactiven Saccharose mittelst Säuren erzeugten, wie es scheint sämtlich linksdrehenden, aber von der Levulose verschiedenen Modificationen lassen sich nach Jodin auf Grund der verschiedenen Löslichkeit ihrer Kalkverbindungen von einander trennen. Das Verfahren selbst

Gährung,  
Fäulnis und  
Verwesung.

betrage dieses fortgerissene Ammoniak 15 bis 25 pC., bei rascher Gährung selbst 80 pC. des im weins. Ammoniak enthaltenen. Die Ermittlung des bleibenden Ammoniaks, die allein entscheiden könne, ob das Ammoniak wirklich von den Hefenzellen assimiliert wird, sei durch eine eigenthümliche Metamorphose des Zuckers erschwert, durch welche sich Alkohol ohne Kohlensäureentwicklung bilde. Wahrscheinlich entstehe dabei eine Verbindung von Kohlensäure mit Zucker, analog denen anderer Säuren (Schwefelsäure, Weinsäure, Citronensäure) mit Glucose.

A. Béchamp (1) hat einige Ergebnisse Seiner Untersuchungen (2) über das Verhalten reiner und salzhaltiger Zuckerlösungen bei Luftzutritt, über Schimmelbildung in denselben und über spontane Zeugung in Erinnerung gebracht und Seine Ansichten über die weingeistige Gährung resumirt (3). — Pasteur hat diese Mittheilungen kritisiert (4).

C. Schmidt (5) erinnert, mit Bezug auf Pasteur's Arbeiten über die Gährung, daß er schon 1847 das Auftreten von Bernsteinsäure bei der Gährung von Rohrzucker, Traubenzucker oder Traubenmost und ebenso die Gewichtszunahme der Hefezellen während der Gährung experimentell nachgewiesen habe.

Mannit.  
(Nitro-  
mannit.)

Leitet man, nach einer vorläufigen Notiz von Th. Tichanowitsch (6), Ammoniakgas in eine ätherische Lösung von Nitromannit, so scheidet sich unter Entwicklung von Stickstoff eine fast schwarze dickflüssige Schicht

(1) Compt. rend. LVII, 958. — (2) Jahresber. f. 1858, 488. — (3) Compt. rend. LVI, 1282; Chem. Centr. 1864, 219; ferner Compt. rend. LVII, 677; Bull. soc. chim. VI, 68; Chem. Centr. 1864, 221; Dingl. pol. J. CLXXI, 804; Chem. News IX, 110; ausführl. in einer besonderen Schrift: Leçons sur la fermentation vineuse. Montpellier 1868. — (4) Compt. rend. LVII, 967. — (5) Ann. Ch. Pharm. CXXVI, 126; Bull. soc. chim. V, 480. — (6) Zeitschr. Chem. Pharm. 1868, 550; Chem. Centr. 1864, 468.

ab, während die überstehende farblose Lösung neben einem festen, dem Nitromannit ähnlichen auch einen syrupartigen Körper enthält. Der feste Körper verpufft wie Nitromannit, schmilzt aber bei etwa  $79^{\circ}$  und löst sich leichter in Wasser; seine Analyse entspricht der Formel  $C_{12}H_9(NO_6)_3$ ; der syrupartige, ebenfalls verpuffende Körper entspricht der Formel  $C_{12}H_8(NO_6)_4O_2$ . Die schwarze Substanz enthält neben nicht untersuchten organischen Materien salpeters. und salpetrigs. Ammoniak.

Hlasiwetz und Pfaundler (1) haben für den als *Isodulcit*. Spaltungsproduct des Quercitrins neben Quercetin auftretenden Zucker eine andere Zusammensetzung und andere Eigenschaften gefunden, als Rigaud (2), Zwenger und Dronke (3). Der von Hlasiwetz und Pfaundler erhaltene Zucker hat die Formel  $C_{12}H_{12}O_{10} + 2HO$ ; er ist isomer mit Mannit und Dulcit und wird deshalb als *Isodulcit* bezeichnet. Er krystallisirt sehr leicht in regelmäßig ausgebildeten Individuen; die Krystalle sind groß, durchsichtig, hart und unterscheiden sich (nach Reufs) von denen des Rohrzuckers nur darin, daß das bei letzterem fast constant auftretende makrodiagonale Pinakoid  $\infty P \infty$  fehlt. Sie krachen zwischen den Zähnen, schmecken süßser als Traubenzucker, lösen sich bei  $18^{\circ}$  in 2,09 Th. Wasser und auch leicht in absolutem Alkohol. Die Lösung dreht die Polarisationsebene nach rechts (Drehungsvermögen  $0,0763^{\circ}$ , dessen Verhältniß zu Quarz 0,00318). Der Isodulcit gährt nicht, er schmilzt unter Verlust des Wassergehalts bei  $105$  bis  $110^{\circ}$ , färbt sich mit concentrirter Schwefelsäure wie mit Alkalien gelb bis braun und reducirt Kupferoxyd in alkalischer Lösung. 1000 CC. einer

(1) Ann. Ch. Pharm. CXXVII, 362; Wien. Acad. Ber. XLVIII (2. Abth.), 19; J. pr. Chem. XC, 452; Zeitschr. Chem. Pharm. 1863, 604 (mit Bemerkungen von Erlenmeyer über die mögliche Constitution des Isodulcits); Chem. Centr. 1864, 55, 463; Bull. soc. chim. VI, 204. — (2) Jahresber. f. 1854, 615. — (3) Jahresber. f. 1861, 775.



**Isodulcit.** (5 Grm. Traubenzucker entsprechenden) Kupferlösung werden durch 5,288 Grm. Isodulcit reducirt. Aus der Lösung in einem Gemenge von Salpetersäure und Schwefelsäure scheidet sich die Nitroverbindung,  $C_{12}H_9(NO_4)_3O_{10}$ , als weißer, unkrystallisirbarer Körper ab; der unter  $100^\circ$  schmilzt, durch Schlag schwach explodirt und sich nicht in Wasser aber sehr leicht in Alkohol löst. Durch Oxydation mit Salpetersäure entsteht eine der Zuckersäure ähnliche Säure und nur Spuren von Oxalsäure. Beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure (oder mit dieser und Phosphor) bildet sich, unter Zersetzung des Zuckers in eine schwarze Masse, eine kleine Menge einer ölartigen, flüchtigen Jodverbindung. Die von Hlasiwetz (1) schon früher geäußerte Vermuthung, daß es Quercitrine gebe, welche verschiedene Zuckerarten als Spaltungsproducte liefern, gewinnt nach vorstehenden Thatsachen an Wahrscheinlichkeit.

**Pikrotoxin.** L. Barth (2) hat das Pikrotoxin näher untersucht. Man erhält dasselbe durch zweimaliges Ausziehen der gepulverten Kokkelskörner mit siedendem Alkohol, Abdestilliren des Alkohols, Auskochen des rückständigen Fettes mit viel Wasser und Vermischen des braunen wässerigen Auszugs mit etwas Bleizucker zur Entfernung färbender Substanz. Das mit Schwefelwasserstoff entbleite Filtrat wird verdampft und das anschließende Pikrotoxin so oft aus Wasser umkrystallisirt, bis es farblos ist (es wird dabei eine kleine Menge eines schwerlöslichen weißen Körpers erhalten, der unten näher beschrieben ist). Es krystallisirt aus reinen Lösungen meist in sternförmig gruppirten Nadeln, aus gefärbten Flüssigkeiten in verfilzten schwammigen Fäden, die sich nach einiger Zeit in solidere Nadeln, seltener in (wahrscheinlich Krystallwasser

(1) Jahresber. f. 1859, 527. — (2) Wien. Acad. Ber. XLVIII (2. Abth.), 25; J. pr. Chem. XCI, 155; Zeitschr. Chem. Pharm. 1863, 587 (wo irrtümlich L. Pfäundler als Verf. genannt ist); J. pharm. [8] XLV, 280.

enthaltende) Blättchen verwandeln. Es löst sich in der Wärme auch in fetten Oelen und dreht in alkoholischer Lösung die Polarisationssebene nach links. Das spec. Rotationsvermögen fand Pfundler für eine Säule von 1 Millim. Länge  $= 0,3827^{\circ}$  (1). Die Analysen, welche den höchsten Kohlenstoffgehalt (60,2 pC.) ergaben, entsprechen der Formel  $C_{24}H_{14}O_{10}$ . Stickstoff enthält das Pikrotoxin nicht. Mit Alkalien sowie mit Baryt und Kalk bildet es gummiartige, nicht leicht rein zu erhaltende Verbindungen. Kocht man Pikrotoxin einige Stunden mit verdünnter Schwefelsäure, sättigt dann mit kohlens. Baryt und verdampft das Filtrat, so bleibt ein in alkoholischer Lösung firnisartig eintrocknender Syrup, dessen Zusammensetzung der Formel  $C_{24}H_{19}BaO_{16}$  entspricht. Bei 30stündigem Kochen mit verdünnter Schwefelsäure wurde eine Barytverbindung von der Formel  $C_{24}H_{17}BaO_{14}$  erhalten. Die daraus abgeschiedene organische Substanz reagiert schwach sauer, löst sich leicht in Wasser und Alkohol und trocknet zu einer hellgelben, gummiartigen Masse ein, welche bei  $130^{\circ}$  getrocknet der Formel  $C_{24}H_{16}O_{12}$  entspricht. Mit Brom bildet das Pikrotoxin unter Entwicklung von Bromwasserstoff eine leicht zersetzbare Bromverbindung,  $C_{24}H_{12}Br_2O_{10}$ , welche aus der alkoholischen Lösung nur langsam in weichen Krystallaggregaten anschießt, durch Fällung mit Wasser aber als amorphes flockiges, nach dem Trocknen stark electrisches Pulver erhalten wird. Durch Einwirkung von Brom auf Pikrotoxin bei Gegenwart von Chloroform oder Wasser lassen sich keine Verbindungen von constanter Zusammensetzung darstellen. Aus der Auflösung des Pikrotoxins in Salpeterschwefelsäure wird durch Wasser *Nitropikrotoxin*,  $C_{24}H_{13}(NO_4)O_{10}$ , als flockige Masse abgeschieden, welche aus verdünntem Alkohol in kleinen Nadeln anschießt. Die

(1) Vgl. Boucharlat und Boudet, Jahresber. f. 1858, 194.

**Pikrotoxin.** Verbindung ist nicht explosiv, aber schon bei 100° so wie beim Kochen der Lösung zersetzbar. Das Pikrotoxin verhält sich demnach wie ein zuckerartiger Körper; es reducirt, wie schon Ludwig (1) gezeigt hat, Kupferoxyd und nimmt beim Kochen mit verdünnten Säuren Wasser auf unter Bildung eines ebenfalls Kupferoxyd reducirenden Körpers. Zur Reduction des Kupferoxyds ist indessen eine weit grössere Menge (fünfmal so viel) Pikrotoxin erforderlich, als von Traubenzucker. Mit Salpetersäure liefert es Oxalsäure und mit Aetzkalk destillirt eine kleine Menge eines nach Metaceton riechenden Liquidums. Beim Erhitzen mit rauchender Jodwasserstoffsäure und etwas Phosphor auf 136° bilden sich nur Spuren eines flüchtigen ölartigen Products, neben einer braunen, zähen, nicht unzersetzt destillirbaren Masse. Durch successive Behandlung des Pikrotoxins mit wässrigem Brom und Silberoxyd entsteht eine geringe Menge einer syrupartigen Säure, deren Kalksalz krystallisirbar ist. — Der oben erwähnte, beim Umkrystallisiren des Pikrotoxins erhaltene, in den Kokkelskörnern nur in geringer Menge vorhandene Körper ist schwerlöslich in Wasser, Alkohol und in Aether, aber leicht löslich in verdünntem kohlens. Natron und daraus wieder durch Säuren krystallinisch (in mikroskopischen prismatischen Nadeln) fällbar. Die Analyse entspricht der Formel  $C_{18}H_{12}O_{10}$ .

Bestandtheile  
der  
Rostkastanie.

Fr. Rochleder (2) hat, im Anschluß an Seine Untersuchung der reifen Samen der Rostkastanie (3), auch über die in der Rinde dieses Baumes enthaltenen krystallisirbaren Bestandtheile Mittheilungen gemacht. Es sind, ausser einer der Formel  $C_{36}H_{12}O_{12}$  entsprechenden Gerbsäure, die folgenden: 1) *Fraxin* (oder *Pavin*). Dieser von Salm-Horstmar (4) in der Rinde von *Fraxinus excelsior*

(1) Jahresber. f. 1855, 699. — (2) Wien. Acad. Ber. XLVIII (2. Abth.), 236; J. pr. Chem. XC, 433; Chem. Centr. 1864, 481. — (3) Jahresber. f. 1862, 489. — (4) Jahresber. f. 1857, 525.

entdeckte Körper ist in dem in essigsäurehaltigem Wasser löslichen Theil des Niederschlags enthalten, welchen Bleizucker in dem wässerigen Decoct der Rostkastanienrinde erzeugt. Seine Zusammensetzung entspricht, nach Analysen, die zum Theil von Kavalier angestellt sind, der Formel  $C_{64}H_{37}O_{41} = 2 C_{32}H_{18}O_{20} + HO$ . Erst bei längerem Erhitzen im Kohlensäurestrom auf  $150^{\circ}$  (rascher oberhalb  $200^{\circ}$ ) wird es wasserfrei und hat dann die Formel  $C_{32}H_{18}O_{20}$ . Der Schmelzpunkt des bei  $117^{\circ}$  getrockneten Fraxins liegt bei  $190^{\circ}$ . Es ist dann blafsgelb, amorph, leicht zerreiblich und noch nicht wasserfrei. Das aus heißem Weingeist umkrystallisirte ist rein weiß und verliert schon bei  $110$  bis  $113^{\circ}$  den Wassergehalt. Das aus Fraxin durch Einwirkung von Säuren neben Zucker entstehende *Fraxetin* (oder *Paviétin*) unterscheidet sich von dem von Salm-Horstmar aus Fraxinusrinde erhaltenen nur dadurch, daß es nicht weiß, sondern citrongelb ist. Es wird beim Erhitzen auf  $120^{\circ}$  im Kohlensäurestrom strohgelb und verwandelt sich bei  $200^{\circ}$  sublimirt in eine wollige Masse farbloser Krystalle. Seine Zusammensetzung entspricht der Formel  $C_{20}H_8O_{10}$  und seine Bildung der Gleichung:  $C_{32}H_{18}O_{20} + 2 HO = C_{20}H_8O_{10} + C_{12}H_{12}O_{12}$ , wonach aus 100 Th. Fraxin 55,5 Th. Fraxetin (gef. 55,2 Th.) erhalten werden. Es verhält sich wie eine Säure, sofern es sauer reagirt und mit Basen Verbindungen eingeht. Der neben Fraxetin entstehende Zucker unterscheidet sich in nichts vom Traubenzucker. 2) *Aesculetin*,  $C_{18}H_6O_8$  (1), findet sich nur in sehr geringer Menge (0,5 Grm. in 150 Pfd.) in der Rinde der Rostkastanie. Es verwandelt sich beim Kochen mit sauren schwefl. Alkalien ohne Aenderung der Zusammensetzung in einen Körper, der wie ein Aldehyd sich mit zweifach-schwefl. Natron verbindet. Versetzt man die mit letzterem gekochte Lösung zuerst mit etwas verdünnter Schwefelsäure, dann mit Alkohol, so

Bestandtheile  
der  
Rostkastanie.

(1) Vgl. Jahresber. f. 1853, 550; f. 1854, 631; f. 1856, 678.

Bestandtheile  
der  
Eoskastanie.

fällt zuerst schwefels. Natron und zuletzt die Verbindung  $C_{18}H_6O_8$ ,  $NaO$ ,  $HO$ ,  $S_2O_4 + HO$  als weiße Krystallmasse nieder. Die Lösung dieser Verbindung färbt sich mit Kali- oder Natronlauge unter Absorption von Sauerstoff roth, mit Ammoniak zuerst roth, dann rein azurblau und zuletzt blutroth mit prachtvoller Fluorescenz. Aus dieser blauen und rothen Lösung lassen sich, ähnlich wie aus Orcin, rothe und grüne, sowie durch Reduction auch farblose Körper darstellen, welche alle auf 18 Aeq. Kohlenstoff 1 Aeq. Stickstoff enthalten. Durch Erhitzen mit Fünffach-Chlorantimon geht das Aesculetin in eine krystallisirbare chlorhaltige Substanz über; in Berührung mit Natriumamalgam löst es sich zu einer farblosen Flüssigkeit, welche unter Sauerstoffaufnahme rasch roth wird. Der dem Aesculetin-Aldehyd entsprechende Alkohol,  $C_{18}H_8O_8$ , würde dem Aescigenin,  $C_{48}H_{38}O_8$ , homolog sein.

3) *Aesculetinhydrat*,  $C_{36}H_{18}O_{17} = 2 C_{18}H_6O_8 + HO$ , ist in größerer Menge in der Rinde enthalten, als das Aesculetin und hat dieselbe Zusammensetzung, wie das bei  $100^\circ$  getrocknete Daphnetin (vgl. S. 591), von dem es sich indessen dadurch unterscheidet, daß seine Lösung in zweifach-schwefl. Alkalien mit Ammoniak nicht blau wird; die übrigen unten angegebenen Reactionen stimmen mit denen des Daphnetins überein. Das Aesculetinhydrat ist weniger löslich in Wasser als das Aesculetin und scheidet sich daraus in kleinen körnigen Krystallen ab; aus der Lösung in concentrirter Schwefelsäure fällt es bei Zusatz von Wasser, aus heißer Salzsäure beim Erkalten als nadelförmiges Aesculetin heraus. In Alkalien löst es sich mit gelber Farbe und wird durch Bleizucker oder Barytwasser gelb gefällt. Es reducirt salpeters. Silber und alkalische Kupferlösung, färbt sich mit Salpetersäure roth und mit Eisenchlorid grün. Es sublimirt bei  $203^\circ$ , schmilzt oberhalb  $250^\circ$  und erstarrt krystallinisch. Die Lösungen zeigen deutliche Fluorescenz, was beim Daphnetin nicht der Fall ist. Beim Erhitzen auf  $200^\circ$  im

Kohlensäurestrom oder bei der Krystallisation aus absolutem, mit concentrirter Salzsäure versetzten Alkohol geht es in Aesculetin,  $C_{12}H_8O_3$ , über. 4) *Aesculin*,  $C_{60}H_{34}O_{38} = 2 C_{30}H_{16}O_{18} + 2 HO$  (bei  $115^\circ$  getr.), ist in der Rinde in ziemlich bedeutender Menge vorhanden und geht (wie das Fraxin) der Hauptmasse nach in den Niederschlag über, der in dem wässerigen Decoct durch Bleiessig entsteht, nachdem die durch Bleizucker fällbaren Substanzen abgeschieden sind. Von dem Fraxin (mit dem man es zugleich erhält) wird es durch Auflösen in möglichst wenig siedendem Wasser, Wiedererwärmen des Krystallbreis bis zum Verschwinden der langen, dünnen Fraxinkrystalle und Abpressen des ungelöst bleibenden Aesculins getrennt. Es hat dieselbe Zusammensetzung wie das Daphnin; bei  $117^\circ$  im Kohlensäurestrom getrocknet entspricht es der Formel  $2 C_{30}H_{16}O_{18} + HO$ . 5) Ausser den vorstehend beschriebenen vier Körpern enthält die Rinde der Rosskastanie noch einen fünften in sehr kleiner Menge (auf 150 Pfd. kaum 0,5 Grm.), der citrongelbe, dem Maclurin (S. 594) sehr ähnliche mikroskopische Krystalle bildet. Eine Analyse der bei  $147^\circ$  getrockneten Substanz entspricht der Formel  $C_{44}H_{28}O_{30}$ . Sie spaltet sich beim Kochen mit Salzsäure unter Bildung von Fraxetin, vielleicht nach der Gleichung:  $C_{44}H_{28}O_{30} + 4 HO = C_{30}H_8O_{10} + 2 C_{12}H_{12}O_{12}$ . — Das Nähere über die Darstellung dieser Körper will Rochleder später mittheilen.

Bestandtheile  
der  
Rosskastanie.

Das Daphnin Zwenger's (1) ist, wie schon oben angeführt wurde, nach Fr. Rochleder (2) isomer oder polymer mit dem Aesculin, das bei  $100^\circ$  getrocknete Daphnetin mit dem Hydrat des Aesculetins. Trocknet man das Daphnetin bei  $220^\circ$  (wo es zu sublimiren beginnt) im Kohlensäurestrom, so verliert es 1 Aeq. Wasser und hat dann dieselbe Zusammensetzung wie das Aesculetin. Auch die

Daphnin.

(1) Jahresber. f. 1860, 552. — (2) In der S. 588 angef. Abhandl.; auch Chem. Centr. 1864, 415.

Bleiverbindungen des Daphnetins und Aesculetins weichen in der Zusammensetzung nicht von einander ab. — Zur Darstellung des Daphnins aus der (im Juni gesammelten) Rinde des Seidelbast giebt Rochleder das nachstehende Verfahren an : Das weingeistige Extract wird mit Wasser ausgekocht und die Flüssigkeit (nach 24stündigem Stehen und Abfiltriren von Harz) zuerst mit Bleizucker, dann kalt mit Bleiessig ausgefällt und der letztere, das Daphnin enthaltende Niederschlag mit Schwefelwasserstoff zersetzt. Die vom Schwefelblei abfiltrirte Flüssigkeit wird durch wiederholtes Verdampfen und Behandeln des Rückstandes mit Wasser, zuletzt mit Aether, von harzartigen Stoffen befreit und dann die wässerige Lösung der Krystallisation überlassen. Den entstandenen Brei von Daphninkrystallen wascht man mit etwas Wasser und krystallisirt ihn, nach dem Pressen zwischen Leinwand, aus heißem Wasser um.

Syringia.

A. Kromayer (1) hat nachgewiesen, daß das von Polex aus der Rinde von *Ligustrum vulgare* dargestellte Ligustrin (2) mit Syringin identisch ist. Das aus der Rinde der Rainweide in ähnlicher Weise, wie aus dem Flieder erhaltene Syringin (3) entspricht der Formel  $C_{38}H_{28}O_{20} + 2HO$  und spaltet sich mit Säuren in Syringenin  $C_{26}H_{18}O_{10} + 2HO$  (oder  $3HO$ ) und in gährungsfähigen Zucker  $C_{12}H_{12}O_{12}$ . Der Schmelzpunkt des aus Rainweide erhaltenen Syringins wurde jedoch bei 185 bis 190° (statt 212°) beobachtet. Die Blätter der Rainweide enthalten diesen Körper nicht, aber es findet sich in denselben, wie in den Blättern des Flieders und neben Syringin in der Rinde, ein bitter und kratzend schmeckender Stoff. Ebenso enthält die im Frühjahr gesammelte Rainweidenrinde keine Spur Mannit, während die entwickelten Blätter reich daran sind.

(1) Arch. Pharm. [2] CXIII, 19; Chem. Centr. 1868, 1007. —

(2) L. Gmelin's Handb. der Chemie (4. Aufl.) VII, 1095. — (3) Jahresber. f. 1862, 484.

E. Harms (1) stellt das Marrubiin (2) in folgender Weise dar. Man erschöpft das Kraut von *Marrubium vulgare* dreimal mit heissem Wasser, behandelt die zum Syrup verdampften Auszüge wiederholt mit Alkohol und schüttelt die weingeistige Lösung, nach Zusatz von viel Kochsalz, mit  $\frac{1}{8}$  Vol. Aether, der den Bitterstoff entzieht und denselben beim freiwilligen Verdunsten in grossen tafelförmigen Krystallen zurücklässt. Aus 25 Pfd. Kraut werden so etwa 2 Grm. Marrubiin erhalten. Beim Umkrystallisiren desselben aus heissen Lösungen bildet sich stets etwas amorphes Marrubiin, welches aber beim freiwilligen Verdunsten der weingeistigen Lösung wieder in warzigen Krystallen erhalten werden kann. Die Krystallisation erfolgt am leichtesten beim langsamen Erkalten einer heissen alkoholischen und bis zur beginnenden Trübung mit heissem Wasser vermischten Lösung.

Marrubiin.

W. Stein (3) hat das (von Ihm Melin genannte) aus chinesischen Gelbbeeren dargestellte Rutin (4) nochmals der Analyse unterworfen, ohne indessen damit die über die wahre Formel dieses Körpers bestehende Unsicherheit zu beseitigen. Die Analyse gab ähnlich wie die früheren 50,0 pC. Kohlenstoff, 5,6 pC. Wasserstoff und 44,3 pC. Sauerstoff. Aus dem Zahlenverhältnisse der beiden letzteren Elemente ( $H : O = 1 : 7,8$ ) ergibt sich, dass in dem Rutin die Zahl der Sauerstoffatome nicht grösser ist, als die der Wasserstoffatome. Durch Ameisensäure (weniger vollständig durch Essigsäure) wird das Rutin wie durch Schwefelsäure in Quercetin (Meletin) und den zuckerartigen Körper zerlegt, ohne dass jedoch die Menge dieser Spaltungsproducte (im Mittel 47,5 pC. Quercetin und 45,9 pC. Zucker) constant ist. Auch die Analyse des leicht

Rutin.

(1) Arch. Pharm. [2] CXVI, 141; im Ausz. Chem. Centr. 1864, 804. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1861, 747. — (3) J. pr. Chem. LXXXVIII, 280; Arch. Pharm. [2] CXVI, 54; im Ausz. Zeitschr. Chem. Pharm. 1863, 250; Chem. Centr. 1863, 1079. — (4) Vgl. Jahresber. f. 1862, 498.



veränderlichen zuckerartigen Zersetzungsproducts ergab keine übereinstimmenden Zahlen. — Nach E. Filhol (1) findet sich das Rutin (Quercitrin) in vielen Blumen. Getrockneten rothen Rosen (*roses de Provins*) kann es durch Aether neben zwei festen Fetten (von denen das eine in Alkohol unlöslich ist) entzogen werden. Alkohol nimmt dann aus den mit Aether erschöpften Rosen neben Gallussäure eine beträchtliche Menge (etwa 20 pC.) Invertzucker auf.

Moringerb-  
säure.  
(Maeluric.)

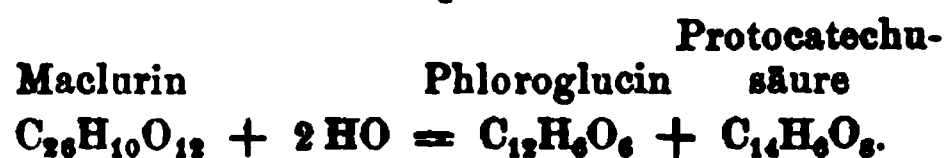
H. Hlasiwetz und L. Pfaundler (2) haben die ausführlicheren Ergebnisse der im Jahresber. f. 1862, S. 501 schon erwähnten Untersuchung über Morin und Moringerbsäure (soweit sie die letztere betrifft) mitgetheilt. Beim mehrtägigen Stehen des stark verdampften wässrigen Decocts des Gelbholzes bildet sich ein reichlicher gelber krystallinischer Absatz, der nach dem Abpressen bei zweimaligem Kochen mit Wasser einen aus rohem Morin und Morinkalk bestehenden Rückstand (A) läßt, während Moringerb-säure in die Lösung (B) übergeht. Erhitzt man den Rückstand (A) mit Wasser und etwas Salzsäure (zur Zersetzung des Morinkalks), löst ihn dann, nach dem Auswaschen mit Wasser, in heissem Alkohol, so setzt sich aus dem mit  $\frac{2}{3}$  Vol. heissen Wassers gemischten Filtrat das meiste Morin in gelben Krystallen ab. Durch Umkrystallisiren aus schwachem Alkohol (wobei kalk- und eisenfreie Filter anzuwenden sind) und Erzeugung von etwas Schwefelblei in der Lösung erhält man es rein. Es bildet einige Linien lange, meist büschelförmig verwachsene Nadeln, die sich kaum in kaltem Wasser, schwer in heissem Wasser und in Aether, gar nicht in Schwefelkohlenstoff lösen. In Alkalien so wie in alkalisch reagirenden Salzen löst es sich leicht mit tiefgelber Farbe und

(1) J. pharm. [8] XLIV, 184; Vierteljahrsschr. pr. Pharm. XIII, 412. — (2) Wien. Acad. Ber. XLVIII (2. Abth.), 10; Ann. Ch. Pharm. CXXVII, 851; J. pr. Chem. XC, 445; im Ausz. Chem. Centr. 1868, 1078; Bull. soc. chim. VI, 201.

wird durch Säuren wieder gefällt. Eisenchlorid färbt die Lösung tief olivengrün; die ammoniakalische Lösung reducirt schon in der Kälte salpeters. Silber; die alkalische in der Wärme Kupferoxyd. Bezüglich der Zusammensetzung des Morins werden Hlasiwetz und Pfaundler das Nähere später mittheilen. Für die in der Lösung (B) enthaltene Moringersäure schlagen sie den Namen *Maclurin* vor (von *Machera tinctoria*, der Stammpflanze des Gelbholzes). Ein Theil des Maclurins scheidet sich beim Verdampfen, ein anderer Theil auf Zusatz von Salzsäure aus. Durch Umkrystallisiren, anfangs aus salzsäurehaltigem Wasser, zuletzt unter Erzeugung von etwas Schwefelblei bei Gegenwart von etwas Essigsäure, erhält man es rein. Das bei 100° getrocknete Maclurin hat die Formel  $C_{26}H_{10}O_{12} + 2HO$ ; der Wassergehalt entweicht erst bei 130 bis 140°; eine durch heisse Fällung mit Bleizucker erhaltene, blätterig krystallinische Bleiverbindung entspricht der Formel  $C_{26}H_9PbO_{12} + PbHO_2$ . — Verdampft man das Maclurin mit einer Lösung von 3 Th. Aetzkali in einer Silber- schale, bis die Masse breiartig wird und behandelt dann dieselbe, nach dem Ansäuren mit Schwefelsäure und Verdampfen zur Trockne, mit Alkohol, so löst sich neben *Phloroglucin*,  $C_{12}H_6O_6 + 4HO$ , eine Säure, welche die Zusammensetzung und die Eigenschaften der (mit Carbohydrochinonsäure und Oxysalicylsäure isomeren) *Protocatechusäure*,  $C_{14}H_6O_8, 2HO$ , hat. Fällt man, nach dem Abdestilliren des Alkohols, die wässrige Lösung des Rückstands mit Bleizucker, so entsteht ein Niederschlag von protocatechus. Blei, während das Filtrat das (durch Ausfällen des Bleis und Verdampfen der mit Kohle entfärbten Lösung zu gewinnende) Phloroglucin enthält. Zersetzt man den Bleiniederschlag mit Schwefelwasserstoff, so scheidet das verdampfte Filtrat die Protocatechusäure in dünnen prismatischen Krystallen ab, welche bei 199° schmelzen, sich in Wasser, Weingeist und Aether lösen, mit Eisenchlorid blaugrün färben und in der Wärme

Moringerb-  
säure.  
(Maclurin.)

salpeters. Silber (aber nicht Kupferoxydalkali) reduciren. Das krystallinische Barytsalz ist  $C_{14}H_5BaO_8 + 5HO$ ; das Kalksalz  $C_{14}H_5CaO_8 + 4HO$ . Bei der trockenen Destillation zerfällt die Säure unter Bildung von Brenzcatechin,  $C_{12}H_6O_4$ , welchem kein Hydrochinon beigemischt ist. Nach diesen Thatsachen stellen Hlasiwetz und Pfandler für das Maclurin die Formel  $\left. \begin{array}{l} C_{14}H_4O_4'' \\ H, C_{12}H_6O_4 \end{array} \right\} O_4$  auf; die Zersetzung durch Alkalien entspricht dann der Gleichung:



Morin.

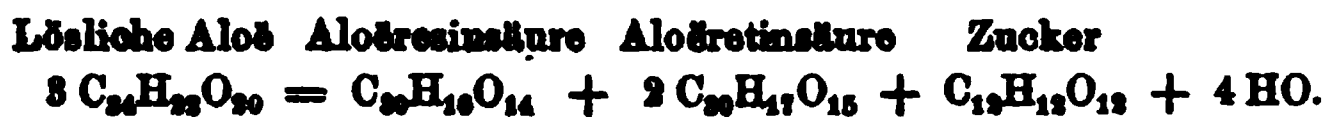
W. Stein (1) deutet mit Bezug auf die Angabe von Hlasiwetz (2) an, daß das Morin wie das Quercetin (Stein's Meletin) durch Natriumamalgam auch in saurer Lösung in Paracarthamin übergeführt werde. Der bräunlichgelb gefärbte kalte wässerige Auszug des Gelbholzes giebt nach Stein auf Zusatz von wenig Bleizucker zuerst einen schmutziggelben, mit Essigsäure braun werdenden Niederschlag, dann mit Bleiessig einen schön grünen, bei weiterem Zusatz einen rein gelben, und die hiervon abfiltrirte Flüssigkeit mit Ammoniak einen weißen Niederschlag. Die Analyse der ersten Fällungen führte zu keinem bestimmten Resultat; der weiße Niederschlag lieferte durch Zersetzung mit Schwefelwasserstoff bei Gegenwart von Weingeist eine Substanz, aus deren Lösung in Aether neben einem braunen amorphen Körper farblose, dendritisch gruppirte, süß und zugleich bitterlich schmeckende Krystalle sich absetzten, welche Stein für Phloroglucin hält.

Aloë.

E. Kosmann (3) hat Näheres über die schon im Jahresber. f. 1861, S. 742 erwähnten Bestandtheile der Aloë vom Cap mitgetheilt. Der in Wasser und in Alko-

(1) Zeitschr. Chem. Pharm. 1863, 469; J. pr. Chem. LXXXIX, 495; Chem. Centr. 1864, 191. — (2) Jahresber. f. 1862, 501. — (3) Bull. soc. chim. V, 530; Chem. Centr. 1864, 345.

hol lösliche Theil der Cap-Aloë, „die *lösliche Aloë*“, ist eine gelbe amorphe Masse, deren Zusammensetzung der Formel  $C_{34}H_{22}O_{20}$  entspricht. Beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure spaltet sich dieselbe in Zucker (15,8 pC. der löslichen Aloë betragend) und in zwei harzartige Säuren, von welchen die eine, die *Aloëresinsäure*, gemengt mit *Aloëretin* niederschlägt, während die andere, die *Aloëretinsäure*, gelöst bleibt. Die Aloëresinsäure,  $C_{30}H_{15}O_{13}$ , HO, ist in Aether löslich, gelbbraun und unter dem Mikroskop krystallinisch; das in Aether unlösliche Aloëretin,  $C_{30}H_{24}O_{40}$ , HO, ist ein braunes, amorphes, nicht saures Harz. Die neben dem Zucker gelöst bleibende Aloëretinsäure,  $C_{30}H_{17}O_{15}$ , wird durch Ausfällen mit essigs. Blei, Zersetzen des Niederschlags mit Schwefelwasserstoff und Behandeln des Schwefelbleis mit Alkohol erhalten. Sie bildet ein braunes, glänzendes Harz, welches unter dem Mikroskop rhomboïdale Tafeln erkennen läßt; sie löst sich kaum in reinem Wasser oder Aether, nur wenig in Alkohol, wohl aber in zuckerhaltigem Wasser. Für die Bildung dieser Körper aus der löslichen Aloë giebt Kosmann die Gleichung:



Das Aloëretin betrachtet Er als ein Oxydationsproduct der Aloëresinsäure. — Der in Wasser unlösliche Theil der Cap-Aloë hat nach Kosmann nahezu dieselbe Zusammensetzung wie der lösliche Theil; er spaltet sich beim Kochen mit Schwefelsäure in alkoholischer Lösung in Zucker (im Mittel 16 pC. betragend) und in ein braunes, in Alkohol und in kohlens. Natron lösliches Harz. Den in Aether löslichen Antheil dieses Harzes bezeichnet Er als *Aloëresinsäure* mit der Formel  $C_{30}H_{16}O_{12}$ ; der in Aether unlösliche Antheil ist die *Aloëretinsäure*,  $C_{30}H_{18}O_{16}$ . Bezüglich der von Kosmann gegebenen Gleichungen, durch welche Er sich erklärt, wie aus dem in dem Saft der *Aloë spicata* und *linguaeformis* enthaltenen Aloin,  $C_{34}H_{18}O_{14}$ , unter Mitwirkung von Wasser und Sauerstoff die Bestand-

Aloë.

theile der löslichen und unlöslichen Aloë sich erzeugen, müssen wir auf die Abhandlung verweisen.

Rottlerin.

Fr. Rochleder (1) betrachtet den von Czumpelick (2) durch Spaltung mit Schwefelsäure aus Aloë erhaltenen Körper für identisch mit Anderson's (3) Rottlerin. Er vermuthet, dasselbe entstehe neben Zucker aus dem Aloë nach der Gleichung:  $C_{34}H_{18}O_{14} + 4HO = C_{22}H_{10}O_6 + C_{12}H_{12}O_{12}$ . Purpurin, Chrysophansäure und Rottlerin hält Rochleder mit nachstehenden Formeln für homologe Körper:

Purpurin  
 $C_{18}H_6O_6$

Chrysophansäure  
 $C_{20}H_6O_6$

Rottlerin  
 $C_{22}H_{10}O_6$

Hopfenbitter.

J. C. Lermer (4) hat auf nachstehendem Wege den Bitterstoff des Hopfens krystallisirt dargestellt: Frischer Hopfen wird mit dem vierfachen Gewicht Aether erschöpft, der schwarzgrüne Verdampfungsrückstand des ätherischen Auszugs mit kaltem 90procentigem Alkohol behandelt, das ungelöst bleibende Myricin abfiltrirt, der Alkohol abdestillirt und der Rückstand von Neuem in Aether aufgenommen. Die ätherische Lösung wird nun zuerst mit starker Kalilauge (bis diese sich nicht mehr durch Aufnahme harzartiger Körper tief gelb färbt) und dann mit reinem Wasser geschüttelt, welches den an Kali gebundenen Bitterstoff dem Aether entzieht. Die wässerige Flüssigkeit wird mit schwefels. Kupferoxyd gefällt, der mit etwas Aether gewaschene blaue Niederschlag in mehr Aether gelöst und mit Schwefelwasserstoff zersetzt. Durch Verdunsten der vom Schwefelkupfer abfiltrirten Lösung im Kohlensäurestrom und Stehen des bräunlichen Syrups erhält man das Hopfenbitter als krystallinische Masse, aus welcher die

(1) Wien. Acad. Ber. XLVII (2. Abth.), 119; Chem. Centr. 1863, 606. — (2) Jahresber. f. 1861, 743. — (3) Jahresber. f. 1855, 669. — (4) Dingl. pol. J. CLXIX, 54; Vierteljahrsschr. pr. Pharm. XII, 504; im Ausz. Chem. Centr. 1863, 775; J. pr. Chem. XC, 254; Chem. News VIII, 102; J. pharm. [3] XLV, 218; Rép. chim. appliquée V, 455.

braune Mutterlange durch wiederholtes Befeuchten mit Hopfenbitter. Nitrobenzol auf einer Gypsplatte entfernt wird. Die rein weissen Krystalle werden an der Luft gelb und weich; beim Umkrystallisiren aus Aether bilden sich wieder grosse, äusserst spröde rhombische Prismen unter einer Decke des amorph gewordenen Antheils. Der Bitterstoff ist unlöslich in Wasser, aber sehr leicht löslich in Alkohol, Aether, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Benzol und Terpentinöl; die mit Wasser verdünnte weingeistige Lösung schmeckt rein und angenehm bitter und reagirt deutlich sauer. Für die krystallisirte Kupferverbindung berechnet L e r m e r, obwohl die Analyse 0,5 pC. Wasserstoff weniger gab als die Theorie verlangt, die Formel  $C_{32}H_{25}O_7, CuO$ . Die bei der Darstellung des Hopfenbitters mit der ätherischen Lösung geschüttelte Kalilauge enthält nach L e r m e r neben Harz noch einen zweiten Körper, der in weissen, über  $110^\circ$  schmelzbaren Nadeln krystallisirt und auch mit Kupferoxyd sich verbindet.

Boussingault (1) theilt vorläufig mit, dass nach Pflanzen-  
chemie  
und  
analysen.  
Gesamtausch  
der Pflanzen. Seinen erneuten Versuchen die Blätter und selbst die Zweige einer Pflanze, welche unter möglichst normalen Bedingungen vegetirt, Sauerstoff aushauchten, der keine Spur der verbrennlichen Substanz enthalte, die Er bei unter Wasser getauchten Pflanzen beobachtet habe.

S. Cloëz (2) hat im Anschluß an frühere Versuche über die Vegetation von Wasserpflanzen (3) nachgewiesen, dass das Gas, welches sich unter dem Einfluss des Sonnenlichts und bei fortwährender Erneuerung des Wassers aus *Potamogeton perfoliatum* entwickelt, lediglich Sauerstoff und

(1) Compt. rend. LVII, 412; Instit. 1863, 291. — (2) Compt. rend. LVII, 354; Rép. chim. appliquée V, 330. — (3) Jahresber. f. 1850, 551.

Gesamtaustausch  
der Pflanzen.

Stickstoff enthält, in nur wenig wechselnden Verhältnissen, wie sich aus nachstehenden Zahlen ergibt. (Das als Stickstoff betrachtete Gas enthielt keine Spur einer verbrennlichen Substanz.)

	1. Tag	5. Tag	10. Tag	15. Tag	20. Tag
Sauerstoff	46,08	44,88	42,15	40,02	38,5
Stickstoff	58,92	55,17	57,85	59,98	61,5.

Auch das Gas, welches sich aus derselben Pflanze während ihrer Vegetation unter gewöhnlichem lufthaltigem und mit etwas Kohlensäure geschwängertem aber nicht erneuertem Wasser entwickelte, enthielt neben wenig Kohlensäure nur Sauerstoff und Stickstoff, wiewohl in geändertem Verhältniss. Es wurde gefunden :

	1. Tag	3. Tag	5. Tag
Sauerstoff	70,108	87,52	90,875
Stickstoff	29,897	12,48	9,125.

B. Corenwinder (1) findet als Resultat seiner Beobachtungen, dass die Kohlensäureentwicklung der Pflanzen während der Nacht mit der Temperatur wechsele und bei 0° fast ganz aufhöre; in künstlicher Dunkelheit werde am Tage, sofern die Temperatur in der Regel höher ist, mehr Kohlensäure ausgehaucht. Im Tages- und besonders im Sonnenlicht entwickeln die jungen Triebe und Knospen eine bisweilen reichliche Menge Kohlensäure; die Fähigkeit, im Lichte die Kohlensäure zu zersetzen, erlangen die Blätter erst in dem Masse, als sie sich entwickeln und grösser werden. Ausgebildete Blätter hauchen bei völligem Luft- und Lichtzutritt weder bei hellem noch bei trübem Himmel Kohlensäure aus, wohl aber in einem vor dem Zutritt des Sonnenlichts geschützten Raum. Pflanzen mit gefärbten Blättern verhalten sich in allen diesen Fällen wie grüne Pflanzen. S. Cloëz (2) hat sich dagegen durch Versuche überzeugt, dass nur die grün gefärbten oder

(1) Compt. rend. LVII, 266; Bull. soc. chim. VI, 56. — (2) Compt. rend. LVII, 834.

doch (bei anderer Färbung) den grünen Farbstoff enthal- Gasaustausch  
der Pflanzen. tenden Pflanzentheile im Lichte die Kohlensäure unter Sauerstoffentwicklung zersetzen. Er benutzte hierzu die verschieden gefärbten Theile der Blätter von *Amaranthus tricolor*. Nur die mit der Scheere ausgeschnittenen grünen Parthieen entwickelten unter kohlensäurehaltigem Wasser im Lichte Sauerstoff, die rothen und gelben Parthieen derselben Blätter dagegen nicht. Die gleichförmig violettroth gefärbten Blätter von *Amaranthus caudatus* entwickeln unter denselben Umständen ebenfalls, wiewohl etwas weniger Sauerstoff; in diesen Blättern sind der grüne, der gelbe und der rothe Farbstoff gleichförmig gemengt und nicht stellenweise vertheilt, wie bei *Amaranthus tricolor*. Ebenso enthalten die rothen Blätter von *Atriplex hortensis* (aus welchen Saussure Sauerstoff erhielt) eine gewisse Menge des grünen, neben einem violettrothen Farbstoff. — Corenwinder (1) bemerkt hierzu, daß er bei seinen (oben erwähnten) Versuchen (2) stets eine Zersetzung der Kohlensäure durch vollkommen rothe, purpurrothe oder schwarzrothe Blätter beobachtet habe und es sei somit noch zu beweisen, daß dem darin enthaltenen grünen Farbstoff allein die Fähigkeit zukomme, die Kohlensäure zu zerlegen.

E. Mulder (3) deutet auf die Möglichkeit hin, daß der atmosphärische, in wässeriger Lösung von den Wurzeln und Blättern der Pflanze aufgenommene Stickstoff durch den im Sonnenlicht ausgeschiedenen vielleicht activeren Sauerstoff theilweise in Salpetersäure übergeführt werden könne. Er überzeugte sich indessen (wie schon S. 139 erwähnt ist), daß der von einer Pflanze entwickelte Sauerstoff Jodkaliumkleisterpapier nicht im geringsten verändert und daß somit der die Blätter verlassende Sauerstoff wahrscheinlich die gewöhnliche Modification ist.

(1) Compt. rend. LVII, 915. — (2) Vgl. auch Jahresber. f. 1858, 508. — (3) Scheik. Onderz. III. deel, tweede stuk, Onderz. 158.



Entwickelung und Ernährung der Pflanzen.

J. B. Lawes, J. H. Gilbert und Evan Pugh haben die Frage, ob freier Stickstoff von den Pflanzen assimilirt werde, durch neue experimentale Untersuchungen zu beantworten gesucht. In Ihrer hierauf bezüglichen umfangreichen Abhandlung (1) geben Sie zunächst eine Uebersicht des Stickstoffgehaltes der Ernten, welche in längeren Zeiträumen bei der Cultur in grösserem Maassstabe auf gedüngtem wie auf ungedüngtem Boden gewonnen wurden; Sie finden durch den Vergleich der erhaltenen Werthe mit der Ausgiebigkeit der bekannten Quellen des Stickstoffs, dass weder der Stickstoffgehalt des Bodens, noch jener der atmosphärischen Niederschläge (nach Ihren Bestimmungen) ausreicht, um den Betrag des geernteten Stickstoffs zu liefern (siehe den Bericht über Agriculturchemie). Indem Sie es wegen mangelnder exacter Daten dahin gestellt lassen, ob die Fähigkeit des Bodens, Ammoniak zu condensiren oder die Bildung von Stickstoffverbindungen aus freiem Stickstoff einzuleiten, den Vorrath an assimilirbaren Stickstoffverbindungen beständig in einer für den Bedarf der Vegetation genügenden Menge erneuern könne, gehen Sie mit einer ausführlichen Darlegung aller bisherigen, auf die Assimilation des freien Stickstoffs durch Pflanzen bezüglichen Forschungen zu Ihrem eigentlichen Objecte über. Sie besprechen eingehend die von Ihnen angewandten Methoden der Cultur und der Analyse und die möglichen Fehlerquellen derselben. — Wir müssen uns darauf beschränken, die wesentlichsten Resultate dieser wichtigen Untersuchung wiederzugeben und führen bezüglich der Culturmethode nur Folgendes an. Als Boden für die Aussaat diente theils Bimsstein, theils eisenhaltiger Thon. Beide wurden geglüht, vollständig ausgewaschen, getrocknet, mit der Asche derselben Pflanzenspecies, welche

(1) Aus den Philosoph. Trans. 1861, p. II, in Chem. Soc. J. [2] I, 100; Résumé der Resultate Chem. News VII, 127; Rép. chim. appliquée V, 164; Bull. soc. chim. VI, 57.

gesät werden sollten (oder nahe verwandter) gemischt in dem für den Versuch bestimmten Topf selbst nochmals ausgeglüht und über Schwefelsäure dem Erkalten überlassen. Befeuchtet wurde dieser Boden mit einer genügenden Menge reinen, völlig ammoniakfreien Wassers. Die Töpfe wurden dem freien Tageslichte in einem luftdicht schließenden Glasapparat ohne metallische Theile ausgesetzt, in welchem sich continuirlich (durch Druck, nicht durch Ansaugen) ein langsamer Strom von reiner ammoniakfreier Luft bewegte; die Zufuhr der Kohlensäure war so geregelt, daß die Atmosphäre des Apparates im Minimum 0,2 pC., im Maximum 4 pC. derselben enthielt. — Das analytische Verfahren war im Wesentlichen das von Boussingault befolgte (1). — Da die Möglichkeit vorliegt, daß die Assimilation des freien Stickstoffs nur bei einer gewissen Intensität der Vegetationsprocesse stattfindet, so wurde dem Boden in einer besondern Versuchsreihe eine genau bekannte Menge von schwefels. Ammoniak in Lösung zugesetzt. Die Entwicklung der Samen war in allen Fällen normal (nur bei Buchwaizen starb sogleich ein großer Theil der Keimpflänzchen ab); in den Versuchen, bei welchen kein Ammoniaksalz zugesetzt wurde, nahmen die Pflanzen bald eine blasse, gelbgrüne Färbung an und die Entwicklung frischer Pflanzentheile fand dann auf Kosten der absterbenden älteren statt. Die lebhafteste Vegetation zeigten die Gramineen, welche Blüten und Fruchtansätze brachten und in ihrer Trockensubstanz einen weit unter den normalen herabsinkenden Stickstoffgehalt ergaben (ein Verhältniß, welches für eine eventuelle Assimilation von Stickstoff besonders günstig erscheint); weniger gut entwickelten sich die Leguminosen und noch ungünstiger scheinen die Culturverhältnisse für Buchwaizen gewesen zu sein. In der zweiten Versuchs-

Entwickelung und Ernährung der Pflanzen.

(1) Jahresber. f. 1854, 644 ff.

Entwickelung und Ernährung der Pflanzen.

reihe hatte der Zusatz von Ammoniaksalz, der in Intervallen und nur dann stattfand, wenn das Abblassen der Pflanzen den Verbrauch der vorhandenen Stickstoffverbindungen andeutete, auf die Vegetation und das Aussehen der Pflanzen, insbesondere der Leguminosen, den günstigsten Einfluss; sie nahmen ihre normale Farbe wieder an und producirten eine ungleich grössere Menge von organischer Substanz, wie aus der folgenden Tabelle ersichtlich ist, in welcher einige der wesentlichsten Resultate zusammengestellt sind. (Alle Gewichte sind in Grammen angegeben.)

		Zahl der		Vegetationsdauer	Trockensubstanz			Stickstoff			
		Samen,	wovon keimten		a) des Samens	b) der Pflanze	$\frac{a}{b}$	des Samens	des Düngers	Wiedergewonnen	Unterschied

### I. Versuche ohne Zusatz von Ammoniaksalzen.

#### Gramineen :

1857	Waizen	6	5	16. Mai - 3. Oct.	0,3065	1,412	4,61	0,0080		0,0072	-0,0008
	Gerste	6	6	20. Mai - 24. Aug.	0,2698	0,810	3,01	0,0056		0,0072	+0,0016
	Gerste	6	6	20. Mai - 25. Aug.	0,2698	0,925	3,43	0,0056		0,0082	+0,0026
1858	Waizen	8	8	27. Apr. - 25. Oct.	0,4035	1,740	4,31	0,0078		0,0081	+0,0003
	Gerste	8	6	27. Apr. - 18. Aug.	0,3221	0,560	1,74	0,0057		0,0058	+0,0001
	Hafer	8	8	27. Apr. - 13. Juli	0,2658	1,148	4,02	0,0068		0,0056	+0,0007

#### Leguminosen :

1857	Bohnen	2	2	16. Mai - 5. Juli	1,4984	7,028	4,69	0,0796		0,0791	-0,0005
1858	Bohnen	3	3	11. Juni - 23. Aug.	1,4820	4,875	3,29	0,0750		0,0757	+0,0007
	Erbsen	3	3	5. Juni - 24. Aug.	0,5405	0,970	1,79	0,0188		0,0167	-0,0021

#### Andere Pflanzen :

1858	Buchwaizen	24	13	20. Aug. - 23. Oct.	—	0,450		0,0200		0,0182	-0,0018
------	------------	----	----	---------------------	---	-------	--	--------	--	--------	---------

### II. Versuche mit Zusatz von schwefels. Ammoniak.

#### Gramineen :

1857	Waizen	3	2	16. Mai - 2. Oct.	0,1536	6,835	44,50	0,0040	0,0289	0,0383	+0,0054
	Waizen	3	3	16. Mai - 30. Sept.	0,1549	3,822	24,79	0,0040	0,0289	0,0331	+0,0002
	Gerste	4	3	20. Mai - 8. Oct.	0,1803	3,034	16,83	0,0037	0,0289	0,0328	+0,0002
	Gerste	4	4	20. Mai - 24. Sept.	0,1818	4,401	24,18	0,0037	0,0231	0,0337	+0,0069
1858	Waizen	4	4	27. Apr. - 26. Oct.	0,204	7,31	35,83	0,0040	0,0506	0,0536	-0,0012
	Gerste	4	2	27. Apr. - 26. Oct.	0,168	5,47	34,62	0,0028	0,0468	0,0464	-0,0002
	Hafer	4	3	27. Apr. - 30. Juli	0,145	1,204	8,31	0,0032	0,0280	0,0216	-0,0036

#### Leguminosen :

1858	Erbsen	3	3	27. Apr. - 24. Aug.	0,539	1,01	1,87	0,0187	0,0040	0,0211	-0,0016
	Klee			6. Juni - 26. Oct.	—	4,20	—	0,0284	0,0428	0,0665	-0,0047
	Bohnen	3	3	29. Juni - 9. Decbr.	1,094	4,30	3,93	0,0523	0,0188	0,0655	-0,0056

#### Andere Pflanzen :

1858	Buchwaizen	42	24	20. Aug. - 22. Nov.	0,850	1,97	2,32	0,0200	0,0106	0,0222	-0,0016
------	------------	----	----	---------------------	-------	------	------	--------	--------	--------	---------

Die in einigen Fällen nicht unerheblichen Verluste an Stickstoff erklären Lawes, Gilbert und Pugh durch eine in geringem Grade stattfindende Entwicklung desselben aus den abgestorbenen Pflanzentheilen; die in anderen Fällen bemerkliche Zunahme daraus, daß zu diesen Versuchen (1857) poröse Gefäße angewandt worden waren; später wurden nur glasierte benutzt. Im Ganzen sprechen jedoch die Resultate, völlig übereinstimmend mit denen von Boussingault, entschieden gegen die Assimilation des freien Stickstoffs. Nichtsdestoweniger halten es die genannten Forscher für wünschenswerth, bezüglich der Leguminosen und anderer Nichtgräser, für deren Vegetation unter den Bedingungen Ihres Verfahrens nicht der nöthige Spielraum geboten scheint, weitere Versuche anzustellen. Die Ermittlung der Quelle des Stickstoffüberschusses in den bei der Cultur im Freien erzielten Ernten bezeichnen Sie als ein noch zu lösendes Problem.

Entwickelung und Ernährung der Pflanzen.

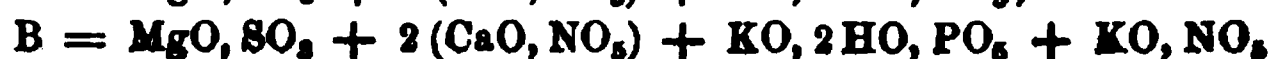
Johnson (1) hat Seine Ansicht über Ernährung der Pflanzen in einer Abhandlung dargelegt, in welcher Er die Umsetzungen zwischen Salzlösungen und Bestandtheilen des Bodens, sowie die darauf beruhende indirecte Wirkung der Düngmittel erörtert und aus dem mehrfach beobachteten Gedeihen der Landpflanzen in wässerigen Salzlösungen den Schluß zieht, daß auch die Landpflanzen ihren Bedarf an Mineralsubstanzen normal einer sehr verdünnten wässerigen Lösung in ähnlicher Weise entnehmen, wie die Tange aus dem Meerwasser das Jod ansammeln.

Ueber die Ernährung der Pflanzen in wässerigen Lösungen hat W. Knop (2) weitere Mittheilung gemacht. Früher (3) hatte sich Ihm ergeben, daß in einer verdünnten Lösung von salpeters. Kali und -Kalk, schwefels. Mag-

(1) J. pr. Chem. LXXXVIII, 242. — (2) Chem. Centr. 1863, 259.  
— (3) Chem. Centr. 1861, 561.

Entwickelung und Ernährung der Pflanzen.

nesia und saurem phosphors. Kali Pflanzen mit günstigem Erfolg cultivirt werden können, wenn man auf die Wurzeln derselben frisch gefälltes phosphors. Eisenoxyd aufschlämmt und diesen Niederschlag öfter gleichförmig in der Flüssigkeit vertheilt. Die einzelnen Salze werden dabei von der Pflanze in einem Verhältniß aufgenommen, welches mehr oder weniger von demjenigen abweicht, in welchem sie gelöst sind; die Flüssigkeit selbst wird allmählig alkalisch und das Eisenoxydsalz färbt sich gelb. Das günstigste Verhältniß, in welchem die genannten Salze anzuwenden sind und bei welchem eine Abscheidung von phosphors. Kalk nicht stattfindet, ist, wie Knop jetzt gefunden hat, durch die Aequivalentsätze



gegeben. Die erforderlichen Lösungen sind : a) 136 Grm. saures phosphors. Kali in 1 Liter Wasser; b) 100 Grm. kohlen. Kalk, durch reine Salpetersäure in neutrales Salz verwandelt und auf 1 Liter verdünnt; c) 123 Grm. krytallisirte schwefels. Magnesia und d) 101 Grm. salpeters. Kali in je 1 Liter Wasser. Flüssigkeiten von der geeigneten Verdünnung werden erhalten durch Mischung von je 5 CC. der Lösungen a), b) und c) mit 500 CC. destillirten Wasser (entsprechend dem Verhältniß A), oder von je 5 CC. der Lösungen a), b), c) und d) mit 500 CC. Wasser (entsprechend dem Verhältniß B). Mais und Buchwaizen erlangten in beiden Lösungen, in welchen übrigens, wie früher, phosphors. Eisenoxyd zu suspendiren ist, eine üppige Entwicklung.

F. Nobbe und Th. Siegert (1) kamen bei Culturversuchen mit Buchwaizen zu dem Ergebniss, daß diese Pflanze in völlig chlorfreien (nur salpeters., schwefels. und phosphors. Salze enthaltenden) Lösungen sich zwar ent-

(1) Chem. Centr. 1863, 296.

wickelt und Blüthen, zum Theil auch Fruchtansätze hervorbringt, daß aber reife und keimfähige Samen nur bei Gegenwart von Chlor, gebunden an Kalium oder Calcium, erhalten werden; Chlornatrium und Chlormagnesium können jene beiden Salze nicht ersetzen. — Den Einwand von W. Knop (1), daß das Fehlschlagen der Versuche mit Lösungen, welche kein Chlorkalium oder -calcium enthielten, durch ungünstige Witterung bedingt gewesen sein könne, halten Nobbe und Siegert für ungegründet, da ihre Versuche vergleichende waren.

Entwickelung und Ernährung der Pflanzen.

Nach einer nur in kurzem Auszuge (2) vorliegenden Untersuchung von J. Pierre nimmt die Waizenpflanze mehrere Wochen vor der vollständigen Reife der Frucht an Gewicht nicht mehr zu; die Ausbildung der Frucht findet auf Kosten der übrigen Theile der Pflanze statt, welche in dieser Periode bereits die Gesamtmenge des Stickstoffs, der organischen Materie, der Alkalien, des Kalks, der Magnesia und der Kieselsäure enthält; nur der Gesamtgehalt an Phosphorsäure wächst in den letzten Wochen noch um mehr als 20 pC. Die unorganischen Nährstoffe scheinen demnach, mit Ausnahme der Phosphorsäure, vor und während der Blüthezeit fast vollständig aufgenommen zu werden (3). — Pierre giebt noch an, daß die Knoten des Waizenhalms der an Kali reichste und an Kieselsäure ärmste Theil der Pflanze sind.

Béchi (4) hat die Zusammensetzung von Bohnenpflanzen (*Vicia Faba*), die im Freien gewachsen waren (A), und von solchen, die nur spärliches diffuses Licht erhielten (B), bestimmt. Es ergaben :

(1) Chem. Centr. 1863, 211. — (2) Compt. rend. LVII, 859; Instit. 1863, 871; Chem. Centr. 1864, 368; Dingl. pol. J. CLXXII, 79. — (3) Vgl. Jahresber. f. 1857, 684. — (4) Rép. chim. appliquée V, 461.

	A	B
Wasser . . . . .	83,84	94,38
N . . . . .	0,57	0,19
C . H . O . . . . .	18,60	4,95
Asche { in Wasser löslich 1,18 }	1,99	0,324 }
{ „ „ unlöslich 0,81 }		
	100,00	100,00.

Ernährung  
von  
Schmarot-  
zern.

A. Chatin (1) zählt einige Beispiele auf, welche für die Annahme sprechen, daß die Schmarotzerpflanze den Saft der Mutterpflanze verarbeiten und wesentlich verändern. Er fand in dem auf der Eiche gewachsenen *Viscum album* keine Spur Eichengerbsäure; die auf Strychnos vorkommende *Loranthus* ist nicht giftig; die auf Euphorbiaceen lebende *Hydnora* wird in Afrika als Nahrungsmittel benützt und die narcotischen Eigenschaften des Hanfs finden sich nicht in *Orobanche*, sowenig wie der rothe Saft von *Cytinus* in *Cistus*. Sofern Chatin fand, daß die Cytineen, wie die Orobanchen, im Sonnenlicht Kohlensäure entwickeln, betrachtet Er es als erwiesen, daß die nicht grün gefärbten phanerogamen Parasiten den Saft der Mutterpflanze verändern, vielleicht auch mit schwächerer Kohlensäurezersetzung. Grüne vollkommene Parasiten (*Viscum*) und mehr oder weniger gefärbte Halbparasiten (*Melampyrum arvense*) zersetzen dagegen wie andere Pflanzen die Kohlensäure.

Entwickelung  
der  
Mucedineen.

Raulin (2) schließt aus Versuchen über die Vegetation von Mucedineen (*Ascophora nigrans*), daß zu deren normalen Entwicklung die Elemente des phosphors. und schwefels. Ammoniaks des kohlenst. Kali's, -Magnesia und -Manganoxyduls jedoch mit verschiedenem Werth erforderlich seien. Wenn in einer alle diese Substanzen enthaltenden Flüssigkeit in einer gegebenen Zeit 20 Grm. der Pflanze sich erzeugen, so bilden sich beim Fehlen des Mangans nur 5 Grm., bei dem des Schwefels nur 2 Grm.,

(1) Compt. rend. LVII, 771; Chem. Centr. 1864, 398. — (2) Compt. rend. LVII, 228; Bull. soc. chim. VI, 59.

bei dem des Kaliums und Magnesiums nur 1 Grm. und bei dem des Phosphors nur  $\frac{1}{2}$  Grm. in derselben Zeit. Versuche, bei welchen diese Schimmelpflanzen in einem abgeschlossenen Luftvolum sich entwickelten, gaben ferner das Resultat, daß der Stickstoff der Luft keinen Antheil an der Entwicklung nimmt. — G. Ville (1) hat in Folge dieser Mittheilung Raulin's daran erinnert, daß Er schon früher (2) gleichlautende Resultate mit höheren Pflanzen erhielt. Bezüglich der Quelle des für die Pflanzenentwicklung erforderlichen Stickstoffs beharrt Er jedoch bei Seiner früheren Ansicht (3).

Entwickelung der Mucedineen.

Duclaux (4) hat Versuche über die Entwicklungsfähigkeit der in der atmosphärischen Luft enthaltenen organischen Keime beschrieben.

G. Ville (5) hat weitere Versuche über die Einwirkung organischer Substanzen auf Pflanzenentwicklung mitgetheilt (6). Teträthylammoniumchlorid, Dimethyloxamid und Diäthyloxamid zeigten sich unwirksam, die beiden letzteren sogar schädlich, während Oxamid eine ebenso günstige Wirkung übte wie die entsprechende Menge von oxals. Ammoniak. Cyans. Salze sind unwirksam, Cyanmetalle und Ferrocyanmetalle scheinen von schädlichem Einfluß zu sein. — Aus diesen und aus Seinen früheren Beobachtungen leitet Ville zunächst das allgemeine Gesetz ab, daß einatomige Verbindungen des Ammoniaktypus der Pflanze gegenüber weniger wirksam oder unwirksam werden, wenn die Substitution durch zusammengesetzte Radicale sich auf mehr als ein Atom Wasserstoff, und zweiatomige, wenn dieselbe sich auf mehr als zwei Atome Wasserstoff erstreckt. Er erörtert dann, wie Düngever-

Einfluß organischer Verbindungen auf Pflanzenentwicklung.

(1) Compt. rend. LVII, 270; Chem. Centr. 1864, 234. — (2) Jahresber. f. 1858, 504; f. 1860, 700; f. 1861, 735. — (3) Jahresber. f. 1856, 681. — (4) Compt. rend. LVI, 1225; Bull. soc. chim. V, 527. — (5) Compt. rend. LVII, 464; Instit. 1863, 274; Chem. News VIII, 195; Chem. Centr. 1864, 235. — (6) Vgl. Jahresber. f. 1862, 505.



suche über die moleculare Structur organischer Verbindungen Aufschluß geben können und erläutert dies an Harnstoff, welcher nach seiner Einwirkung auf Pflanzenwachsthum weder als anomales cyans. Ammoniak, noch als Cyanammoniumoxydhydrat, sondern als Carbamid zu betrachten ist.

Vegetirende  
Pflanzen und  
Metallgifte.

E. v. Gorup-Besanez (1) hat Versuche angestellt über das Verhalten der vegetirenden Pflanzen und der Ackererde gegen Metallgifte. Er fand daß *Panicum italicum*, *Polygonum fagopyrum*, *Pisum sativum* und *Secale cereale* sich (mit Ausnahme der erstgenannten Pflanze) in einem Boden vollkommen normal entwickelten, dem (auf etwa 30 Cubikdecimeter Erde 30 Grm.) arsenige Säure, kohlens. Kupfer, kohlens. Blei, kohlens. Zink oder Quecksilberoxyd beigemischt war. Die Untersuchung der sorgfältig gereinigten, oberirdischen Theile der Pflanze ergab bei einigen einen spurweisen Gehalt an Arsen und Quecksilber, während Blei, Kupfer und Zink nicht nachweisbar waren. Die Pflanzen nehmen demnach aus einem Boden nichts oder nur Spuren von den genannten Metallen auf, wie dies schon Daubeny (2) für Lösungen von Arsen, Baryt und Strontian fand. Bezüglich der Frage, ob die Ackererde für Metallsalzauflösungen und für Metallgifte überhaupt ein Absorptionsvermögen besitze, ähnlich wie für Kali, Ammoniak, Phosphorsäure und Kieselerde, ergab sich das Resultat, daß dieselbe aus Auflösungen von Kupfer-, Blei-, Quecksilberoxyd-, Zinkoxyd-, Eisen- und Manganoxydsalzen (in 1 CC. 1 bis 2 Milligrm. Salz enthaltend) die Metalloxyde vollständig zurückhält, während die Säuren ihrer ganzen Menge nach in das Filtrat übergehen. Brechweinstein und arsenige Säure werden dagegen nur theilweise von der Ackererde gebunden.

(1) Ann. Ch. Pharm. CXXVII, 243; im Ausz. Chem. Centr. 1864, 192; Bull. soc. chim. VI, 315. — (2) Jahresber. f. 1861, 786 (und Chem. soc. J. XV, 16).

S. de Luca (1) hat seine Versuche (2) über die Bildung der fetten Substanzen in der Olive fortgesetzt. Er fand, daß das Gewicht der Oliven mit dem Vorschreiten der Vegetation bis zum Monat November zunimmt, daß aber der sich zuerst entwickelnde Kern nur während der ersten Vegetationszeit, im Juli und August sich vergrößert; in den folgenden Monaten aber kaum sein Gewicht ändert. Das Mark nimmt dagegen fortwährend bis zur vollkommenen Reife der Frucht an Gewicht zu. Der Wassergehalt der Oliven vermindert sich stufenweise bis zur Reife von 60 bis 70 pC. auf 25 pC. Durch Schwefelkohlenstoff lassen sich den Oliven verschiedene Substanzen, färbende Materien und namentlich das bei der Reife mehr und mehr verschwindende Chlorophyll entziehen. Das in der ersten Vegetationsperiode nur spärlich vorhandene Fett nimmt mit der Vergrößerung der Frucht zu und erreicht in der reifen Olive, welche jede Spur einer grünlichen Färbung verloren hat, das Maximum. Der vermehrte Fettansatz hängt mit dem Zeitpunkt zusammen, wo das Gewicht des Kerns stationär bleibt.

Fettbildung  
der Oliven.

F. A. Flückiger (3) berichtigt die Angabe (4) über das Vorkommen von schwefels. Kalk in der Rinde von *Quillaja saponaria*. Die beobachteten Krystalle bestehen (wie Kindt vermuthete) aus oxals. Kalk, nebst weins. Kalk. Auch in der Guajakrinde finden sich Krystalle von oxals. Kalk; die Tamarinden enthalten dagegen nur weins. Kalk und auch Stärkmehl.

Krystalle im  
Pflanzen-  
gewebe.

H. Ludwig (5) hat die bis jetzt bekannt gewordenen Angaben über die Bestandtheile des Mutterkorns zusammengestellt und dabei die Resultate einiger von W. Fiedler unternommenen Versuche mitgetheilt. Darnach enthält das

Mutterkorn.

(1) Compt. rend. LVII, 520; Instit. 1863, 289; J. pharm. [3] XLV, 65. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1861, 739; f. 1862, 505. — (3) Vierteljahrsschr. pr. Pharm. XII, 569. — (4) Jahresber. f. 1862, 514. — (5) Arch. Pharm. [2] CXIV, 193.

Mutterkorn über 25 pC. verseifbares, nicht trocknendes fettes Oel, neben Mitscherlich's Mykose auch bisweilen Mannit, und eine flüchtige Base, welche Ludwig für Methylamin hält, sofern im Platindoppelsalz 42,3 pC. Platin gefunden wurden.

Scrophulari-  
neen.

F. F. Mayer (1) hat die bis jetzt mit Pflanzen aus der Familie der Scrophularineen ausgeführten Untersuchungen zusammengestellt und auf die Aehnlichkeit oder Verwandtschaft einer Anzahl dabei aufgefundenen und größtentheils noch sehr dürftig untersuchter oder problematischer Körper aufmerksam gemacht. Wir müssen auf die, keines Auszugs fähige Abhandlung verweisen.

Apium  
graveolens.

H. Reinsch (2) beobachtete, daß bei der Dialyse des wässerigen Auszugs von Selleriewurzeln zuerst eine Auflösung von fast reinem Mannit, dann eine solche von extractartiger Materie und pflanzens. Kalisalzen durch das Pergamentpapier geht, während die Lösung einer in den Eigenschaften zwischen Gummi und Pectin stehenden, beim Vermischen mit Weingeist gelatinirenden Substanz zurückbleibt.

Artemisia.  
Absinthium.

Tichanowitsch (3) fand in dem Niederschlag, der in dem alkoholischen Auszug des Wermuths durch eine weingeistige Lösung von Bleizucker entsteht, neben mit niedergerissenem Absinthiin und extractartigen Materien eine harzartige Substanz, Gerbsäure (Eisenoxydsalze zuerst grün dann grau fallend), Aepfelsäure und wie früher schon Zwenger (4), Bernsteinsäure. In der (in Südrussland) im Mai und Juni gesammelten Pflanze waren Aepfelsäure und Bernsteinsäure nicht aufzufinden; im Juli enthielten die Blüthen vorzugsweise Aepfelsäure aber keine Bernsteinsäure, im August sind beide Säuren in geringer Menge

(1) Aus dem Journal of Pharmacie, 1863 in Chem. News VIII, 64, 76, 88. — (2) N. Jahrb. Pharm. XIX, 161; Chem. Centr. 1863, 28. — (3) Zeitschr. Chem. Pharm. 1863, 197; Chem. Centr. 1863, 908. — (4) Ann. Ch. Pharm. XLVIII, 122.

in den Blättern, niemals in den Wurzeln vorhanden. Die harzartige Substanz ist der nie fehlende Bestandtheil des Wermuths.

E. Harms (1) fand für die Asche des Krauts und der Wurzel von *Artemisia maritima* L. nachstehende Zusammensetzung (nach Abzug von Kohle und Sand) :

	Aschen- procente	KO	NaO	CaO	MgO	PO <sub>3</sub> , Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	PO <sub>3</sub> , Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SO <sub>3</sub>	PO <sub>3</sub>	SiO <sub>3</sub>	CO <sub>3</sub>	NaCl	Summe
Kraut	19,4	16,04	7,82	8,81	2,24	2,66	8,49	4,49	1,88	5,06	7,69	40,57	100,00
Wurzel	3,9	13,77	19,91	10,89	8,82	10,73	3,07	15,41	2,45	7,67	9,98	2,80	100,00

Die als „persisches Insectenpulver“ bekannten Blütenköpfe von *Pyrethrum carneum* enthalten nach J. Hanemann (2) weder eine narcotische Base, noch Santonin; seine Wirkung ist lediglich dem blaßgelben ätherischen Oel zuzuschreiben, welches durchdringend riecht, Kopfschmerz verursacht und kleine Insecten betäubt oder tödtet.

Unterwirft man, nach H. Reinsch (3) den ausgepressten grünen Saft des weißen Gänsefußes (*Chenopodium album*) der Dialyse, so gehen salpeters., schwefels. und pflanzens. Salze, nebst phosphors. Kalk und -Magnesia durch die Papierwand, während auf letzterer eine zähe Chlorophyllschicht sich absetzt, welche an Weingeist neben einem kupferroth schillernden Stoff einen stickstoffhaltigen (?) Körper abgibt, dessen Eigenthümlichkeit noch darzuthun ist. Man erhält denselben durch Verdampfen des alkoholischen Auszugs, Auskochen des grünen Rückstands mit Wasser und Umkrystallisiren der nach dem Verdunsten sich ausscheidenden körnigen Masse aus absolutem Alkohol. Die Substanz erscheint unter dem Mikroskop bei polarisirtem Licht als kleine Kugeln, welche besonders nach dem Befeuchten mit Holzgeist wie der Kalkspath ein schwarzes Kreuz zeigen. Nach dem Trocknen bildet dieselbe ein gelblich weißes, fade schmeckendes, in

(1) Arch. Pharm. [2] XVI, 144. — (2) Vierteljahrsschr. pr. Pharm. XII, 522. — (3) N. Jahrb. Pharm. XX, 268; Chem. Centr. 1864, 576.

Aether unlösliches Pulver, welches beim Erhitzen ein krystallinisches Sublimat bildet, dann schmilzt und unter Verbreitung des Geruchs nach verbranntem Horn sich zersetzt. Nach einer weiteren Angabe von Reinsch (1) erhält man diesen von Ihm als *Chenopodin* bezeichneten Körper in grösserer Menge als aus dem Chlorophyll, durch Verdampfen des von Chlorophyll und Eiweiss befreiten Safts der Pflanze, Ausziehen des Rückstands mit Weingeist und Behandeln des so gewonnenen Extracts mit absolutem Alkohol.

*Viburnum  
Lantana.*

Nach Versuchen von J. B. Enz (2) enthalten die rothen Beeren des wolligen Schneeballstrauchs (*Viburnum Lantana*) eisengrünende Gerbsäure, Baldriansäure, Essigsäure, Weinsäure, Bitterstoff, scharfen und kratzenden Stoff, rothen Farbstoff, Zucker, Gummi, fettes Oel, Wachs, Harz und Chlorophyll.

*Saracenia  
purpurea.*

Björklund und Dragendorff (3) fanden bei einer Untersuchung der Wurzeln und Blätter der *Saracenia purpurea* L. (einer in Canada und in den nördlichen Staaten der Union häufig vorkommenden, als Heilmittel gegen Blattern empfohlenen Pflanze) ausser den gewöhnlichen (ihrer Menge nach fast sämmtlich bestimmten) Pflanzenbestandtheilen eine flüchtige Säure (Acrylsäure) und 0,18 pC. einer flüchtigen, bei gewöhnlicher Temperatur flüssigen, entfernt nach Coniin riechenden Base, deren Eigenschaften und Zusammensetzung näher zu ermitteln sind.

*Triano-  
sperma ficifolia.*

In der Wurzel von *Trianosperma ficifolia* Mart. (einer in Brasilien einheimischen, der Familie der Cucurbitaceen angehörenden Schlingpflanze) fand Th. Peckolt (4) einen amorphen, wie es scheint drastisch wirkenden Bitterstoff (*Tayuyin*), wenig eines in Alkohol und Wasser aber nicht

(1) N. Jahrb. Pharm. XXI, 182. — (2) Vierteljahrschr. pr. Pharm. XII, 528. — (3) Russ. Zeitschr. Pharm. II, 817, 844, 869; Arch. Pharm. [2] CXIX, 98. — (4) Arch. Pharm. [2] CXIII, 104.

in Aether löslichen, in spiefsigen Nadeln krystallisirenden Körpers (*Trianospermin*), und einen in weissen Körnern anschliessenden, in Aether, aber nicht in Weingeist und Wasser löslichen Stoff (*Trianospermitin*), neben verschiedenen Harzen.

C. Palm (1) fand in der bitterschmeckenden und schwach campherartig riechenden Rinde der *Alstonia constricta* F. Müller (eines australischen der Familie der Apocynen angehörenden Baums) einen indifferenten, harzähnlichen Bitterstoff (ähnlich dem Cailcedrin und Tulucunin), ätherisches campherartig riechendes Oel, eisengrünenden Gerbstoff, Gummi, Harz, Fett, Wachs, Proteinsubstanz, Oxalsäure und Citronensäure. Die 6,06 pC. der Rinde betragende Asche enthielt in 100 Th. :

*Alstonia  
constricta.*

NaO	KO	NaCl	CaO	MgO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Mn <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	SO <sub>3</sub>	PO <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>
0,48	6,96	3,06	32,83	3,61	3,43	0,78	9,33	Spur	15,60	23,50.

A. Pollak (2) fand bei einigen Versuchen mit *Ephedra equisetina* B. (einer von den Kirgisen als Antisyphiliticum benutzten, der Familie der Taxineen angehörenden Pflanze) ausser den gewöhnlichen Pflanzenbestandtheilen nur eisengrünenden Gerbstoff und eine in Alkohol und Alkalien aber nicht in Wasser lösliche stickstofffreie Substanz, welche Er als Product der Zersetzung des eisengrünenden Gerbstoffs in der Pflanze selbst betrachtet. Die 7,7 pC. der bei 100° getrockneten Pflanze betragende Asche enthielt in 100 Th. :

*Ephedra  
equisetina.*

KO	NaO	NaCl	CaO	MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SO <sub>3</sub>	PO <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>
3,97	0,40	0,69	41,33	4,06	0,66	1,73	2,20	3,09	14,50	27,28.

Liès-Bodard (3) hat Angaben gemacht über die im Elsässer Tabak enthaltenen Salze. Die aus 300 Liter Tabakssaft (gewonnen durch Befeuchten des Tabaks mit Brunnenwasser und Abpressen mittelst einer hydraulischen

*Nicotiana  
rustica.*

(1) Vierteljahrsschr. pr. Pharm. XII, 161 (nebst anatom. Untersuchung der Rinde von L. Kny). — (2) Vierteljahrsschr. pr. Pharm. XII, 215. — (3) Instit. 1863, 278.

Presse) beim Verdampfen in einer eisernen Pfanne sich absetzenden Salze enthielten in Grammen :

	CaO *)	MgO	KCl	NaCl	LiCl	Summe
In Wasser lösl. Theil	100	1,15	889,8	25,2	14,5	530,65
	SiO <sub>2</sub>	CaO, CO <sub>2</sub>	MgO	Eisenoxyd †)		Summe
In Wasser unlösl. Theil	91,25	156,80	22,80	155,25		425,6.

\*) Als Gyps vorhanden. — †) Zum Theil aus den eisernen Gefäßen.

Rubidium und Cäsium war in diesen Tabakssalzen nicht aufzufinden. Den löslichen Salzen liefs sich durch Behandlung mit siedendem Alkohol (von 86°) Chlorkalium entziehen, welches beim Erkalten in prachtvollen (chlor-natriumfreien) Prismen anschofs.

*Celtis  
australis.*

A. Pollak (1) fand in der 81 pC. betragenden Asche der steinigen (mit Säuren brausenden) Kernschale (des Endocarpiums) von *Celtis australis* in 100 Th. :

Alkali	CaO	MgO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	PO <sub>5</sub>	SO <sub>3</sub>	Cl	SiO <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>
Spur	51,67	0,11	0,36	0,11	0,22	0,12	0,17	8,65	38,14

*Phalaris  
canadensis.*

In den Samen des canarischen Glanzgrases (*Phalaris canariensis*) fand J. Hanamann (2) in 100 Th. (neben wenig Citronensäure und Oxalsäure) :

Fett	Harz und Extractivstoffe	Dextrin Zucker	Stärk- mehl	Protein- stoffe	Zell- stoffe	Asche
0,80	5,42	2,44	54,45	18,75	9,65	5,19

Die Asche enthielt (nebst Spuren von Chlor, Schwefelsäure und Manganoxyd) :

SiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	KO	NaO	PO <sub>5</sub>
61,6	0,27	0,14	1,46	8,75	4,79	8,04	24,80

*Musa para-  
diaciaca.*

Comaille (3) untersuchte, um sich zu überzeugen ob die Pflanzen Thonerde aus dem Boden aufnehmen, die Asche des (aus dem Blütenstand gewonnenen) Milchsafte der in Algier cultivirten Bananenstaude (*Musa paradisiaca* (A) und des inneren Theils des harten Holzes von *Rhus pentaphyllum* (B). Der Milchsaft hinterliefs 8,1 pC. bei 100° getrockneten Rückstand und das rindenfreie Holz gab 0,9 pC. auch eine Spur Kupfer enthaltender Asche.

(1) Vierteljahresschr. pr. Pharm. XII, 58. — (2) Ebendas. 517; Chem. Centr. 1868, 811. — (3) J. pharm. [3] XLIII, 269.

	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	KO	NaO	Cl	SO <sub>3</sub>	PO <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>
A.	0,87	Spur	15,85	5,00	25,27	9,52	6,80	0,96	0,87	0,81	84,17 *)
B.	0,87	8,20	49,54	0,27	0,25	0,14	1,81	—	2,57	86,66	

\*) Aus den Basen berechnet.

Corenwinder (1) fand in der reifen (brasilianischen) Bananenfrucht folgende Bestandtheile in 100 Th.: Wasser 73,9; Eiweiß 4,82; Cellulose 0,2; Fette 0,63; Rohrzucker und Invertzucker (organische Säuren, Pectose, Spuren von Stärkmehl) 19,657; Phosphorsäure 0,062; Kalk, Alkalien, Chlor, Eisen u. s. w. 0,73. — Die Asche der Hülsen der reifen Banane enthielt: kohlen. Kali 47,98; kohlen. Natron 6,58; Chlorkalium 25,18; phosphors. Kali und Natron (wenig schwefels. Salz) 5,66; Kohle 7,50; Kalk, Kiesel-erde, phosphors. Erden, Eisen u. s. w. 7,10 (Summe 100).

L. Rösler (2), hat die Asche von Föhren- und Fichtenholz, von Föhren- und Fichtenstreu sowie die dazu ge-  
hörige Erde aus dem Forstbezirk von Kloster Heilsbronn bei Ansbach analysirt. Bezüglich der Resultate, die ohne weitere Folgerung mitgetheilt sind, verweisen wir auf die Abhandlung.

*Pinus  
sylvestris.*

A. H. Smee (3) hat eine Anzahl von wie es scheint nicht sehr zuverlässigen Versuchen angestellt, um Albumin durch Zufuhr von Sauerstoff in Fibrin umzuwandeln, so-fern ersteres nach den vorhandenen Analysen etwas weniger Sauerstoff enthält, als das Fibrin. Nach Smee's Angabe bildet sich Fibrin, wenn man vollkommen defibrinirtes Blutserum (von arteriellem Schweineblut) bei etwa 36° mit Sauerstoffgas in Berührung bringt, oder wenn

Protein-  
körper und  
ihre Um-  
setzungs-  
producte.  
Albumin.

(1) Compt. rend. LVII, 781; Chem. Centr. 1864, 384; Rép. chim. appliquée V, 464. — (2) Ann. Ch. Pharm. CXXVII, 116; Chem. Centr. 1864, 81. — (3) Lond. R. Soc. Proc. XII, 399, 505.



man durch einen electrischen Strom den Sauerstoff in der eiweißhaltigen Flüssigkeit entwickelt. Es entstehe auch unter denselben Umständen in einer mit nur wenig Essigsäurehydrat vermischten klaren Lösung von Eialbumin (in welche zur Beschleunigung der Oxydation einige Platindrähte gebracht sind) sowie in einer Albumin oder Pflanzenleim (Kleber) enthaltenden Verdauungsflüssigkeit. Die Fibrinbildung sei begleitet von einer Entwicklung von Kohlensäure und Phosphorsäure (?). Sme e giebt noch an, dieses künstliche Fibrin habe unter dem Mikroskop die Beschaffenheit des Blutfibrins, löse sich in Essigsäure und in Alkalien aber nicht in Salpeter und färbe sich mit salpeters. Quecksilber ziegelroth, mit Salzsäure blau.

Pflanzenleim.

H. Ritthausen (1) hat im Anschluß an Seine frühere Mittheilung (2) Näheres über die Zusammensetzung und das Verhalten des Pflanzenleims angegeben. Nach Abzug von 0,26 pC. Asche enthält der Pflanzenleim im Mittel mehrerer, nur wenig differirender Analysen in 100 Th. :

Kohlenstoff	Wasserstoff	Stickstoff	Schwefel	Sauerstoff
52,6	7,0	18,06	0,85	21,49

In concentrirter Salzsäure löst sich der Leim in der Wärme zu einer klaren, bläulich gefärbten Flüssigkeit; verdünnte Phosphorsäure bildet in der Siedehitze eine trübe Lösung, aus welcher der Leim beim Erkalten sich wieder abscheidet; mit Weinsäure und besonders mit Essigsäure, Kali und Natron (weniger mit Ammoniak), auch mit Kalk- und Barytwasser entstehen klare Lösungen; in Salze enthaltendem Wasser ist der Leim schwer löslich oder unlöslich. Mit concentrirter Schwefelsäure und Zucker entsteht vorübergehend eine gelbe und rothe und nach  $\frac{1}{4}$  bis  $\frac{1}{2}$  Stunde die schön violette Färbung. Die nur wenig

(1) J. pr. Chem. LXXXVIII, 141; Chem. Centr. 1863, 501. —

(2) Jahresber. f. 1862, 519.

enthaltende kalte wässrige Lösung des Leims wird durch <sup>Pflanzenleim.</sup> Gerbsäure flockig gefällt; Bleiessig, Quecksilberchlorid, schwefels. Zink und salpeters. Silber bewirken nur schwache (in der heiss gesättigten Lösung schwefels. Zink und salpeters. Quecksilberoxydul stärkere) Trübung. Eine violblaue Färbung ist nur beim Kochen einer *heiss gesättigten* essigs. Leimlösung mit Kali und wenig Kupfervitriol wahrnehmbar. Erhitzt man die Leimlösung mit (nahezu mit Ammoniak neutralisirtem) schwefels. Eisenoxyd, so entsteht wie mit thierischem Leim ein orangefarbiger oder bräunlicher Niederschlag. Die Lösung in Kali wird durch die meisten Metallsalze flockig gefällt; aus der Lösung in Essigsäure wird durch Metallsalze unveränderter Leim abgeschieden; Quecksilberchlorid giebt keinen Niederschlag, wohl aber salpeters. Quecksilberoxydul. Alkoholische Leimlösung wird durch Sublimat und Eisenchlorid nur getrübt, durch salpeters. Quecksilberoxydul gefällt. — Lässt man eine gesättigte alkoholische Lösung von Pflanzenleim in flachen Gefässen bei gewöhnlicher Temperatur über Schwefelsäure verdunsten, so löst sich derselbe in dünnen, durchsichtigen, dem Leim des Handels ähnlichen Platten los.

E. v. Gorup-Besanez (1) hat das Verhalten des <sup>Tyrosin.</sup> Tyrosins zu Brom untersucht. Bromdämpfe werden von gepulvertem Tyrosin unter Entwicklung von Bromwasserstoff und Bildung einer gelben krystallinischen Masse von *bromwasserstoffs. Dibromtyrosin*,  $C_{18}H_9Br_2NO_6$ , HBr, aufgenommen, welches sich leicht in kaltem Wasser und in Weingeist löst und bei freiwilliger Verdunstung in wellitartig gruppirten Nadeln krystallisirt. Beim Kochen der wässrigen Lösung scheidet sich *Dibromtyrosin*,  $C_{18}H_9Br_2NO_6 + 4HO$ , ab, das aus concentrirter Lösung

(1) Ann. Ch. Pharm. CXXV, 281; Zeitschr. Chem. Pharm. 1863, 209; J. pr. Chem. LXXXVIII, 493; Chem. Centr. 1863, 653; Bull. soc. chim. V, 378.

Tyrosin.

in feinen Nadeln, aus verdünnter in wohlausgebildeten glasglänzenden Krystallen, die beide dem rhombischen System angehören, anschießt. [Fr. Pfaff fand an den grossen, dünnen, durch Vorwalten von  $OP$  tafelförmigen Krystallen von der Combination  $OP \cdot \infty P$  (öfters mit  $\infty P \infty$ ) die Neigung von  $\infty P : \infty P = 116^\circ 45'$ ; an den durch Vorherrschen zweier Brachydomen fein prismatisch ausgebildeten und den Combinationskanten dieser parallel stark gestreiften :  $\infty P : \infty P = 115^\circ 40'$ .] Es schmeckt schwach bitter, reagirt sauer, wird an der Luft undurchsichtig, bei  $120^\circ$  wasserfrei und löst sich in 218 Th. Wasser von  $16^\circ$  und 26 Th. von  $100^\circ$ . In Weingeist ist es schwerlöslich, in Aether unlöslich, in Alkalien und Säuren leicht löslich; die wässerige Lösung wird durch salpeters. Quecksilberoxyd und Bleiessig gefällt. Natriumamalgam entzieht dem Dibromtyrosin bei längerer Einwirkung alles Brom. Mit Silberoxyd oder fein vertheiltem Silber auf  $160^\circ$  erhitzt, zersetzt sich die Lösung unter Bildung von Bromsilber und einer bromhaltigen, wie Bromphenylsäure riechenden, krystallinischen Verbindung. Beim Vermischen einer ammoniakalischen Lösung von Dibromtyrosin mit salpeters. Silber bildet sich *Dibromtyrosin-Silber*,  $C_{18}H_7Ag_2Br_2NO_6 + HO$ , als krystallinischer, durch Salpetersäure leicht zersetzbarer Niederschlag; die abfiltrirte Flüssigkeit giebt beim Neutralisiren mit Salpetersäure einen neuen Niederschlag, der die Verbindung  $C_{18}H_8AgBr_2NO_6$  zu enthalten scheint. *Schwefels. Dibromtyrosin*,  $2 C_{18}H_9Br_2NO_6, S_2H_2O_8$ , ist in Wasser und Weingeist löslich und bildet sternförmig gruppirte, säulenförmige Krystalle. *Salzs. Dibromtyrosin*,  $C_{18}H_9Br_2NO_6, HCl + 3 HO$ , krystallisirt in feinen glänzenden Nadeln und wird, wie auch das oben erwähnte bromwasserstoffs. Salz, durch directe Sättigung erhalten. Es verliert bei  $120^\circ$  den Wassergehalt.

.Guanin.

E. Mulder (1) erinnert, unter Hinweisung auf die

(1) Scheik. Onderz. III. deel, tweede stuk, Onderz. 160.

von **Strecke**r nachgewiesene Beziehung zwischen Guanin und Harnsäure, daran, daß Er (1) die Ansicht ausgesprochen habe, das Guanin sei ein unter dem Einfluß kohlenstoffhaltiger Fermente entstandenes Zersetzungsproduct der Harnsäure.

R. L. Maly (2) hat die Ammoniaksalze der Harnsäure Harnsäure. genauer untersucht. Das neutrale Salz scheint nicht zu existiren, sofern befeuchtete Harnsäure in einem Strom von Ammoniakgas und dann von trockener Luft nur eine dem sauren Salz entsprechende Gewichtszunahme erfährt. *Saures harns. Ammoniak*,  $C_{10}H_8(NH_4)N_4O_6$ , scheidet sich beim Vermischen der heißen Lösung der Säure in ammoniakhaltigem Wasser mit Salzsäure bis zum Verschwinden der alkalischen Reaction als flockiger, aus langen, verfilzten Nadeln bestehender Niederschlag ab. *Zweidrittel harns. Ammoniak*,  $C_{10}H_8(NH_4)_2N_4O_6 + C_{10}H_8(NH_4)N_4O_6$ , scheidet sich aus der heiß gesättigten Lösung der Harnsäure in ammoniakhaltigem Wasser beim Stehen als amorphes Pulver ab, welches sich nur schwierig in kaltem, etwas leichter in heißem Wasser löst. *Dreiviertel-harns. Ammoniak*,  $C_{10}H_8(NH_4)_2N_4O_6 + 2 C_{10}H_8(NH_4)N_4O_6$ , erhält man aus derselben, auf etwa 50° erkalteten Lösung durch Zusatz von Alkohol und Waschen des nach 24 Stunden abgeschiedenen Niederschlags mit Alkohol und ammoniakhaltigem Wasser. Er bildet mikroskopische, lose oder garbenartig und kreuzförmig vereinigte Nadeln, welche sich etwas in kaltem, leichter in heißem und gar nicht in weingeisthaltigem Wasser lösen.

A. Baeyer (3) hat eine Anzahl neuer, der Harn- Dialursäure. säuregruppe angehörender Körper beschrieben, welche

(1) In der Schrift: der Guano, von E. Mulder (1855) 38. — (2) Wien. Acad. Ber. XLVII (2. Abth.), 322; Zeitschr. Chem. Pharm. 1863, 403; J. pr. Chem. XCII, 10; Chem. Centr. 1863, 581. — (3) Ann. Ch. Pharm. CXXVII, 1, 199; im Ausz. J. pr. Chem. XC, 337; Chem. Centr. 1864, 97, 118; Bull. soc. chim. VI, 49.

**Dialursäure.** theilweise schon in früheren Jahresberichten (1) nach vorläufigen Notizen erwähnt worden sind. — Zur Darstellung der *Dialursäure* empfiehlt Baeyer, die Harnsäure nach Schlieper's Methode (Behandlung mit Salzsäure und chlors. Kali) in Alloxan zu verwandeln und die lauwarme (wenn nöthig vorher mit Thierkohle entfärbte) Lösung des letzteren heiss und auf einmal mit einer Lösung von Zinn in überschüssiger starker Salzsäure zu vermischen, welche ein der verwendeten Harnsäure gleiches Gewicht Zinn enthält. Der Mischung fügt man noch so viel Salzsäure zu, dass das Vol. auf ein Pfd. verbrauchter Harnsäure 4 Liter beträgt. Bei Anwendung von weniger Zinn, oder allmähiger und kalter Mischung krystallisirt Alloxantin, bei weniger Salzsäure dialurs. Zinn, welches nur durch einen grossen Ueberschuss starker Salzsäure zerlegt wird. Bei eintägigem Stehen scheidet sich die Dialursäure (etwa 50 pC. der Harnsäure) in kurzen vierseitigen, sternförmig vereinigten, schwach gelblichen Prismen aus. Die Mutterlauge liefert keine weitere Ausbeute. Zur Gewinnung der Dialursäure aus Alloxantin trägt man in einen dicken Brei des letzteren allmähig und unter Umrühren Natriumamalgam ein, bis keine Einwirkung mehr statt findet. Die nach der Gleichung :  $C_{16}H_4N_4O_{14} + 2HO + H_2 = 2C_8H_4N_2O_8$  gebildete Dialursäure wird aus dem Natronsalz durch heisse Salzsäure abgeschieden.

**Hydurilsäure.** Die Dialursäure bildet den Ausgangspunkt für die Darstellung der von Schlieper entdeckten *Hydurilsäure* (2). Man erhitzt 9 Th. trockene Dialursäure mit 5 Th. bei 160° getrocknetem Glycerin im Oelbade auf 140

(1) Wir übergehen hier die Angaben Baeyer's über die Pseudoharnsäure und ihre Salze, sofern dieselben im Wesentlichen schon im Jahresber. f. 1860, 327 enthalten sind. — (2) Vgl. die vorläuf. Anzeige im Jahresber. f. 1862, 360, wo auch die Gleichung für die Bildung der Hydurilsäure, so wie die Beziehungen derselben zum Alloxantin, wie sie Baeyer auffasst, schon mitgetheilt sind.

bis 150° und, wenn der Inhalt des Kolbens fest geworden <sup>Hydurilsäure.</sup> ist und kein Gas mehr entweicht, kurze Zeit auf 160°. Nach dem Erkalten entfernt man das Glycerin durch Auswaschen, wo saures hydurils. Ammoniak,  $C_{16}H_8(NH_4)N_4O_{12}$ , als gelblich-weißes körniges Pulver zurückbleibt. Vermischt man die heiße, mit Ammoniak etwas übersättigte Lösung dieses Salzes mit Kupfervitriol, so setzt sich das neutrale Kupfersalz in schwarzen oder rothen warzigen Krystallen ab, aus welchen durch Zersetzung mit heißer Salzsäure die mit verdünnter Salzsäure zu waschende und aus Wasser umzukrystallisirende Hydurilsäure rein erhalten wird. Sie bildet ein gelblich-weißes, voluminöses Pulver, welches sich schwer in kaltem, etwas leichter in heißem Wasser löst, und daraus in kleinen vierseitigen Säulen anschießt, die nach der Formel  $C_{16}H_8N_4O_{12} + 4HO$  zusammengesetzt sind. Vermischt man die wässrige Lösung mit Salzsäure, oder behandelt man die durch Säuren aus dem Ammoniaksalz abgeschiedene amorphe Hydurilsäure mit überschüssiger concentrirter Salzsäure, so bildet sich ein aus rhombischen Tafeln bestehendes Pulver von der Formel  $C_{16}H_8N_4O_{12} + 2HO$ . In Schwefelsäure löst sich die Säure ohne Veränderung, beim Vermischen mit Wasser wird aber nur ein Theil wieder gefällt. Durch reducirende Substanzen wird sie nicht zersetzt, wohl aber durch Chlor, Brom, Salpetersäure, Silberoxyd, Bleihyperoxyd und Eisenchlorid unter Bildung verschiedener Producte. Von schmelzendem Kali wird sie langsam in Oxalsäure verwandelt. Sie bildet mit Ammoniak, Kali und Natron leicht lösliche Salze, die anderen Salze sind schwer- oder unlöslich. Sie zersetzt die meisten Chlormetalle unter Bildung von sauren, und die essigs. Salze (mit Ausnahme des Ammoniak- und Kalisalzes) unter Bildung von neutralen Salzen. Da die Hydurilsäure eine große Neigung zur Bildung von Doppelsalzen besitzt, so lassen sich ihre Salze in der Regel nicht durch doppelte Zersetzung darstellen. Erkannt wird die Hydurilsäure wie ihre Salze

**Hydurilsäure.** am besten durch die prachtvoll dunkelgrüne Färbung, die mit Eisenchlorid entsteht. Die Farbe wird durch überschüssige starke Säuren und Alkalien zerstört, ebenso durch Erhitzen, wobei sie in Roth übergeht. Characteristisch ist auch der weisse Niederschlag, den Salzsäure in der alkalischen Lösung hervorbringt. *Saures hydurils. Ammoniak*,  $C_{16}H_5(NH_4)N_4O_{12}$ , entsteht, wie oben erwähnt, beim Erhitzen von Dialursäure mit Glycerin. Es löst sich leicht in siedendem Wasser und wird aus seiner Lösung in heissem verdünntem Ammoniak durch Essigsäure in kleinen octaëdrischen Krystallen abgeschieden. *Neutrales hydurils. Ammoniak*,  $C_{16}H_4(NH_4)_2N_4O_{12}$ , krystallisirt aus Ammoniak bei raschem Erkalten oder Fällen mit Schwefelammonium in Nadeln (mit  $2HO$ ), beim langsamen Verdunsten (mit  $4HO$ ) in grossen Krystallen, welche nach Rammelsberg's Bestimmung monoklinometrische Combinationen von  $\infty P \infty$  .  $(\infty P 2)$  .  $\infty P^{3/2}$  .  $(P \infty)$  .  $+ 2P 2$  .  $- (3P 3)$  .  $- P$  sind. Das Verhältniss der Klinodiagonale zur Orthodiagonale zur Hauptaxe ist  $= 1,0821 : 1 : 0,7003$ . Die Neigungen von  $\infty P^{3/2} : \infty P^{3/2}$  (im klinodiagonalen Hauptschnitt)  $= 89^{\circ}0'$ ,  $(\infty P 2) : (\infty P 2)$  in demselben Hauptschnitt  $= 36^{\circ}16'$ ,  $-- P : - P$  (klinodiagonale Endkante)  $= 123^{\circ}8'$ ,  $(P \infty) : \infty P \infty = 106^{\circ}30'$ ,  $+ 2P 2 : + 2P 2 = 117^{\circ}4'$ . Das Salz ist leicht löslich in Ammoniak und wird daraus durch Alkohol amorph oder in Nadeln gefällt. Ein Kalisalz konnte nicht erhalten werden, sofern durch Essigsäure aus der kalischen Lösung die Säure mit wechselndem Kaligehalt gefällt wird. *Hydurils. Natron*,  $C_{16}H_4Na_2N_4O_{12} + 8HO$ , scheidet sich in kleinen, glänzenden Prismen aus, wenn die Lösung der Säure in starker Natronlauge mit Essigsäure angesäuert und mit Alkohol versetzt wird. *Saurer hydurils. Kalk*,  $C_{16}H_5CaN_4O_{12} + 8HO$ , fällt beim Vermischen der Säure mit Chlorcalcium in kleinen, in Wasser unlöslichen Prismen nieder. *Neutraler hydurils. Kalk*,  $C_{16}H_4Ca_2N_4O_{12} + 6HO$ , entsteht aus der Säure und essigs. Kalk als amorpher, bald krystallinisch werden-

der Niederschlag, der bei  $130^{\circ}$  2 HO zu verlieren scheint. *Hydurilsäure.*  
*Neutraler hydurils. Baryt*,  $C_{16}H_4Ba_2N_4O_{12} + 2HO$ , bildet sich analog; Chlorbaryum fällt aus dem Ammoniaksalz eine krystallinische Doppelverbindung. *Saures hydurils. Zink*,  $C_{16}H_5ZnN_4O_{12}$ , krystallisirt aus einer Mischung der Säure mit Chlorzink in federartig gruppirten Nadeln; das *neutrale hydurils. Zink*,  $C_{16}H_4Zn_2N_4O_{12} + 4HO$ , entsteht als amorpher Niederschlag beim Vermischen der Säure mit überschüssiger Zinklösung. *Saures hydurils. Kupfer*,  $C_{16}H_5CuN_4O_{12} + 8HO$ , fällt beim Eintragen von essigs. Kupfer in überschüssige Säure oder beim Vermischen der letzteren mit Kupfervitriol in gelben Nadeln oder Prismen nieder, welche beim Erhitzen roth und wasserfrei werden. Das *neutrale Kupfersalz*,  $C_{16}H_4Cu_2N_4O_{12} + 8HO$ , entsteht beim Eintragen der Säure in überschüssiges essigs. Kupfer oder beim Vermischen des neutralen Ammoniak- oder Natronsalzes mit Kupfervitriol. In kalter Lösung bilden sich rothe kurze Nadeln des wasserhaltigen, in warmer ein dunkelbraunrother Niederschlag des wasserfreien Salzes. Es wird durch Salzsäure vollkommen unter Abscheidung der Säure zersetzt. Das Eisenoxydsalz ist ein weißer, das Eisenoxydsalz ein dunkelgrüner, leicht zersetzbarer Niederschlag; das Bleisalz ist weiß, in Essigsäure unlöslich, das Silbersalz ist, unter Bildung einer neuen, mit Eisenchlorid sich blutroth färbenden Säure, sehr leicht reducirbar. *Dichlorhydurilsäure*,  $C_{16}H_4Cl_2N_4O_{12} + 4HO$ , entsteht beim Vermischen eines Breies von Hydurilsäure und starker Salzsäure mit kleinen Mengen von chlors. Kali, so lange noch Einwirkung stattfindet, und Auswaschen des weißen Pulvers mit Wasser. Sie ist schwer löslich in kaltem und heißem Wasser, sehr beständig gegen Säuren, mit Salpetersäure nur langsam in Dilitursäure übergehend, aber durch Alkalien leicht zersetzbar. Mischt man die Säure zuerst mit starker Salzsäure, dann vorsichtig mit Wasser, so bilden sich kleine rhombische Krystalle von obiger Formel. Das neutrale Kalisalz,  $C_{16}H_2K_2Cl_2N_4O_{12} + 4HO$ , fällt beim



Vermischen der Säure mit starker Lauge als krystallinisches Pulver nieder, welches aus warm gesättigter Lösung in kleinen sechseitigen Tafeln krystallisirt. Es wird bei 120° noch nicht wasserfrei und färbt sich bei stärkerem Erhitzen roth. — Löst man Hydurilsäure in rauchender Salpetersäure, so krystallisirt nach einiger Zeit reines Alloxan aus; Salpetersäure von gewöhnlicher Concentration liefert aber neben diesem noch drei andere Substanzen, welche Baeyer mit den Namen *Violursäure*, *Violantin* und *Dilitursäure* bezeichnet. In der Wärme bildet sich als Endproduct nur Dilitursäure; unterbricht man die Reaction früher, so erhält man je nach der Dauer der Einwirkung ein durch Umkrystallisiren nur schwer zu trennendes Gemenge. Mit Salpetersäure von 1,2 spec. Gew. (wie auch mit salpetriger Säure) verwandelt sich die Hydurilsäure nach  $\frac{1}{4}$  bis  $\frac{1}{2}$  Stunde in ein gelbliches krystallinisches Gemenge von Violursäure,  $C_8H_3N_3O_8$ , mit etwas Violantin und unzersetzter Hydurilsäure. Erstere entsteht nach der Gleichung :



Zur Isolirung der Violursäure versetzt man die wässrige (auch Violantin enthaltende) Lösung mit einem geringen Ueberschuß von Chlorbaryum und so viel Barytwasser, bis die gelbe Farbe ins Röthliche übergeht, filtrirt nach 24 Stunden den diliturs. Baryt ab, fällt aus der Lösung den Baryt mit Schwefelsäure genau aus und verdampft bei 60°, wo die Violursäure in gelblichen spitzen Octaëdern anschießt. Dieses Verfahren beruht darauf, daß das Violantin mit Chlorbaryum in Violursäure und diliturs. Baryt zerfällt. Zweckmäßiger verwandelt man die Hydurilsäure mit salpetrigs. Kali in violurs. Kali nach der Gleichung :



Man vermischt einen dünnen Brei von Hydurilsäure mit <sup>Violursäure.</sup> salpetrigs. Kali, bis kein Aufbrausen mehr erfolgt und erwärmt dann die rothe Masse auf dem Wasserbade, wo unter tief veilchenblauer Färbung violurs. Kali entsteht. Man fügt nun abwechselnd Essigsäure und salpetrigs. Kali zu, bis nur noch schwache Gasentwicklung erfolgt und filtrirt nach dem Erkalten die rothe Mutterlauge von den dunkelblauen Blättchen des violurs. Kali's ab. Das gewaschene Salz wird in warmer Lösung mit Chlorbaryum zersetzt und der in heissem Wasser suspendirte rothe violurs. Baryt genau mit Schwefelsäure zerlegt. Das Filtrat liefert bei 60 bis 70° verdampft die reine Violursäure ( $\frac{2}{3}$  der angewendeten Hydurilsäure). Sie krystallisirt nach Rammelsberg's Bestimmungen in rhombischen Pyramiden, deren brachydiagonale Endkante 105°30' misst, während die makrodiagonale 85°44' und die Basiskante 143°48' beträgt. Zuweilen ist damit die Form  $P_{\infty}$  combinirt. Die aus Wasser oder Alkohol krystallisirte Säure hat die Formel  $C_8H_2N_3O_8 + 2HO$ . Ueber 100° verliert sie den Wassergehalt und zerfällt bei stärkerem Erhitzen unter Entwicklung von rothen Dämpfen. Sie zersetzt essigs. Salze, aber nicht Chlormetalle und bildet prachtvoll gefärbte Salze. *Violurs. Ammoniak*,  $C_8H_2(NH_4)N_3O_8$ , wird durch Zersetzung von essigs. Ammoniak mit der Säure erhalten und bildet wasserfreie, dunkelblaue prismatische Krystalle. *Violurs. Kali*,  $C_8H_2KN_3O_8 + 4HO$ , entsteht auf die oben angegebene Weise in tiefblauen Prismen oder Blättern, die in heissem Wasser sich leicht lösen und bei 115 bis 120° wasserfrei werden. Durch Kalilauge wird die violette Lösung roth gefärbt. Behandelt man das Salz mit heisser concentrirter Salzsäure, so bilden sich grosse, verwitternde Prismen einer nach der Formel  $2(C_8H_2N_3O_8 + KCl) + HCl + 12HO$  zusammengesetzten Verbindung. Sie löst sich leicht in Wasser, wenig in Alkohol, giebt mit essigs. Kali wieder violurs. Kali und verliert bei 100 bis 110° den Wasser- und Salz-

**Violursäure.** säuregehalt. *Violurs. Natron* bildet in heißem Wasser leicht lösliche, rothe Warzen. *Violurs. Magnesia*,  $C_8H_2MgN_3O_8 + 6HO$ , scheidet sich beim Vermischen der Säure mit essigs. Magnesia oder von violurs. Kali mit Bittersalz in purpurrothen rhombischen Krystallen aus, welche bei 115 bis 130° den Wassergehalt verlieren. *Violurs. Kalk* bildet ziegelrothe Krystalle. *Violurs. Baryt*,  $C_8H_2BaN_3O_8 + 4HO$ , ist in Wasser fast unlöslich, durch verdünnte Schwefelsäure zersetzbar und krystallisirt in schön rothen, quadratischen Tafeln mit abgestumpften Ecken. Die tief dunkelblaue Mischung von essigs. Eisenoxydul und Violursäure läßt auf Zusatz von Alkohol violurs. Eisenoxydul in großen sechsseitigen Tafeln von rothem Metallglanz fallen. Das Kupfersalz ist ein olivengrüner, das Silbersalz ein violetter Niederschlag. Das Bleisalz,  $C_8H_2PbN_3O_8 + 4HO$ , scheidet sich in kleinen, rothen Krystallen aus. Die Violursäure unterscheidet sich von den meisten anderen Derivaten der Harnsäure leicht durch die Farbe ihrer Salze. Nur die blaue Färbung mit Eisenoxydulsalzen ist der mit Alloxan entstehenden ähnlich. Die Verbindungen des Alloxantins mit Baryt und Kali sind mehr blau und weniger beständig, die löslichen purpurs. Salze werden mit Kali veilchenblau, während Violursäure damit roth wird. Gegen Natronkalk verhält sich die Violursäure wie ein Nitrokörper, sofern nicht aller Stickstoff als Ammoniak austritt; beim Erhitzen derselben entwickeln sich salpetrige Dämpfe und mit Chlorkalk erwärmt entsteht Chlorpikrin. Vermischt man eine concentrirte Lösung von Violursäure mit Brom, so scheiden sich, wahrscheinlich der Gleichung:  $C_8H_3(NO_2)N_2O_6 + Br_4 = C_8H_2N_2O_6Br_2 + NO_2Br + BrH$  entsprechend, unter Entwicklung von salpetriger Säure Krystalle von Alloxanbromid ab. Danach wäre die Violursäure ein Nitrososubstitutionsproduct einer Säure  $C_8H_4N_2O_6$ , welche Baeyer *Barbitursäure* nennt. Hiermit in Einklang steht, daß die Violursäure durch weitere Einwirkung von Sauerstoff nach der Gleichung  $C_8H_3(NO_2)N_2O_6 +$

$O_2 = C_8H_3(NO_4)N_2O_6$ , in Dilitursäure übergeht, welche <sup>Violursäure.</sup> letztere demnach als Nitrobarbitursäure zu betrachten ist. Wie alle Derivate des Stickoxyds sind auch die Salze der Violursäure prachtvoll gefärbt, während die der Dilitursäure nur weiß oder gelb sind. Durch reducirende Substanzen, wie Schwefelwasserstoff, wird die Violursäure in Uramil verwandelt :



Durch Einwirkung von concentrirter Jodwasserstoffsäure verwandelt sich die Violursäure in einen Brei von Uramil, nach der Gleichung :  $C_8H_3(NO_2)N_2O_6 + 4 HJ = C_8H_3(NH_2)N_2O_6 + 2 HO + 4 J$ . Violursäure giebt mit schwefligs. Ammoniak in der Kälte violurs. Ammoniak, erwärmt man aber, so verschwindet die blaue Farbe unter Bildung von thionurs. Ammoniak :



Diese Zersetzung steht mit der Reduction der Violursäure zu Uramil in engem Zusammenhang, sofern letzteres auch beim Kochen des thionurs. Ammoniaks mit Säuren entsteht. Beim Erwärmen von violurs. Kali mit Kalilauge verschwindet die rothe Farbe unter Bildung einer neuen, noch nicht näher untersuchten Säure, welche Baeyer *Hydroviolursäure* nennt.

Erwärmt man Hydurilsäure mit Salpetersäure von ge- <sup>Dilitursäure.</sup> wöhnlicher Concentration bis zum Aufhören der Gasentwicklung und bis eine Probe der Lösung durch Ammoniak nicht mehr röthlich, sondern rein weiß gefällt wird, so erstarrt die Flüssigkeit zu einem Brei von Dilitursäure, welche durch Umkrystallisiren aus heißem Wasser rein erhalten wird. Die neben Alloxan in der Mutterlauge bleibende Säure läßt sich durch Fällen mit Ammoniak oder Eisenvitriol gewinnen. Die Reaction verläuft nach der Gleichung :



Die Dilutursäure entsteht hierbei, wie oben angedeutet, aus vorher gebildeter Violursäure. Schlieper's Nitrohydurilsäure hält Baeyer für diluturs. Kali. Die *Dilutursäure*,  $\text{C}_8\text{H}_2\text{N}_4\text{O}_{10} + 6\text{HO}$ , krystallisirt in farblosen, quadratischen Prismen und Blättchen, die an der Luft verwittern und sich leicht in heissem Wasser mit gelber Farbe, schwerer in Alkohol, nicht in Aether lösen und beim Erhitzen salpetrige Dämpfe entwickeln. Die Säure ist dreibasisch und bildet leicht saure, sehr beständige, weisse oder gelbe Salze, von welchen nur das Natronsalz leicht löslich ist. *Diluturs. Ammoniak*,  $\text{C}_8\text{H}_2(\text{NH}_4)\text{N}_4\text{O}_{10}$ , scheidet sich beim Vermischen der Säure mit Ammoniak oder einem Ammoniaksalz als weisser krystallinischer Niederschlag oder als concentrisch gruppirte Prismen aus. Es ist sehr schwer löslich in kaltem Wasser, wird von Säuren nichtersetzt und löst sich in verdünnter Kalilauge unter Ammoniakentwicklung zu einer tiefgelben Flüssigkeit. *Saures diluturs. Kali*,  $\text{C}_8\text{H}_2\text{KN}_4\text{O}_{10}$ , bildet sich analog wie das Ammoniaksalz, ist in kaltem Wasser unlöslich und selbst in heissem schwerlöslich. *Zweibasisch-diluturs. Kali*,  $\text{C}_8\text{HK}_2\text{N}_4\text{O}_{10}$  (schon von Schlieper untersucht), wird aus der gelben heissen Lösung der Säure oder des Ammoniaksalzes durch Alkohol in kugelig gruppirten gelben Nadeln gefällt. Durch Wasser wird es theilweise in saures Salz zersetzt; beim Benetzen mit concentrirter Schwefelsäure verpufft es, ebenso beim Erhitzen, indem sich ohne Abscheidung von Kohle cyans. Kali und Kohlensäure erzeugt. *Diluturs. Natron*,  $\text{C}_8\text{H}_2\text{NaN}_4\text{O}_{10} + 4\text{HO}$ , krystallisirt aus einer heissen und concentrirten Mischung der Säure mit essigs. Natron in farblosen, seidenglänzenden Nadeln. Es bildet sich auch beim Kochen von diluturs. Baryt mit schwefels. Natron. *Diluturs. Kalk*,  $\text{C}_8\text{H}_2\text{CaN}_4\text{O}_{10} + 4\text{HO}$ , fällt beim Vermischen der Säure mit essigs. Kalk in feinen weissen Nadeln heraus, welche bei  $140^\circ$  noch die Hälfte des Krystallwassers zurückhalten.

*Diliturs. Baryt* bildet feine Nadeln, welche nicht durch <sup>Dilitursäure.</sup> Schwefelsäure, wohl aber durch schwefels. Salze zersetzt werden. Ein Doppelsalz von der Formel  $C_8H_2BaN_3O_{10} + BaCl + 2HO$  bildet sich bei Vermischen einer heißen Lösung der Säure mit Chlorbaryum in gypsähnlichen Zwillingkrystallen, welche bei  $140^\circ$  kein Wasser verlieren.

*Diliturs. Eisenoxydul*,  $C_8H_2FeN_3O_{10} + 2HO$ , entsteht als grünlichweißer Niederschlag beim Vermischen der Säure mit Eisenvitriol. Das Salz läßt sich wegen seiner Schwerlöslichkeit zur Abscheidung der Dilitursäure aus ihrer Mutterlauge benutzen; es verwandelt sich mit Chlorbaryum erwärmt in das vorstehend erwähnte Doppelsalz, aus welchem durch Zersetzung mit schwefels. Salzen die anderen diliturs. Salze erhalten werden können.

*Diliturs. Eisenoxyd*,  $C_{24}H_6Fe_2N_9O_{30} + 18HO$  oder  $C_8H_2FeN_3O_{10} + 6HO$ , fällt aus einer Mischung der Säure mit Eisenchlorid in hellgelben, auch in heißem Wasser schwer löslichen Warzen nieder. Es wird bei  $110$  bis  $120^\circ$  wasserfrei, ziegelroth und explodirt bei stärkerem Erhitzen.

*Diliturs. Kupfer*,  $C_8H_2CuN_3O_{10} + 6HO$ , ist ein krystallinischer, grünlichweißer, das *Bleisalz* ein gelblichweißer Niederschlag. Ein *saures Silbersalz*,  $C_8H_2AgN_3O_{10} + 2HO$ , krystallisirt aus einer warmen Mischung von essigs. oder salpeters. Silber mit überschüssiger Dilitursäure in farblosen Nadeln oder Prismen, ist schwerlöslich in kaltem Wasser und explodirt beim Erhitzen. Das *dreibasische Silbersalz*,  $C_8Ag_3N_3O_{10}$ , scheidet sich beim Vermischen der Säure mit einem Ueberschuß von essigs. Silber als citronengelber, beim Erhitzen ebenfalls explodirender Niederschlag ab. Die Dilitursäure ist erkennbar an der intensiv gelben Farbe ihrer Lösung in Wasser und Kalilauge, sowie an dem weißen Niederschlag durch Ammoniaksalze und Eisenvitriol und dem citronengelben durch essigs. Silber. Ihre Metamorphosen sind denen der Violursäure ganz ähnlich. Sie liefert mit Chlorkalk Chlorpikrin, mit Brom Alloxanbromid, mit Jodwasserstoff Uramil und beim Erhitzen mit Glycerin wird

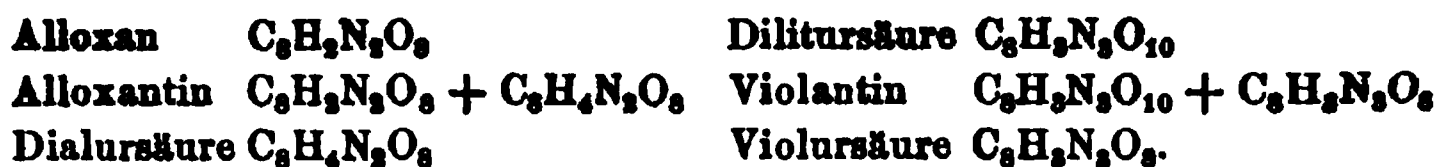
unter Gasentwicklung ein Theil selbst zu Violursäure reducirt; durch Einwirkung von Cyankalium entsteht, neben Blutlaugensalz, ein Gemenge von diliturs. und violurs. Kali.

**Violantin.**

Aus einer heißen concentrirten Mischung von Dilitursäure und Violursäure krystallisirt, neben diesen, eine von Baeyer *Violantin* genannte Verbindung beider Säuren :



Die Beziehungen des Violantins und der Säuren, aus welchen es entsteht, zur Alloxangruppe ergeben sich am Besten aus nachstehender Zusammenstellung :

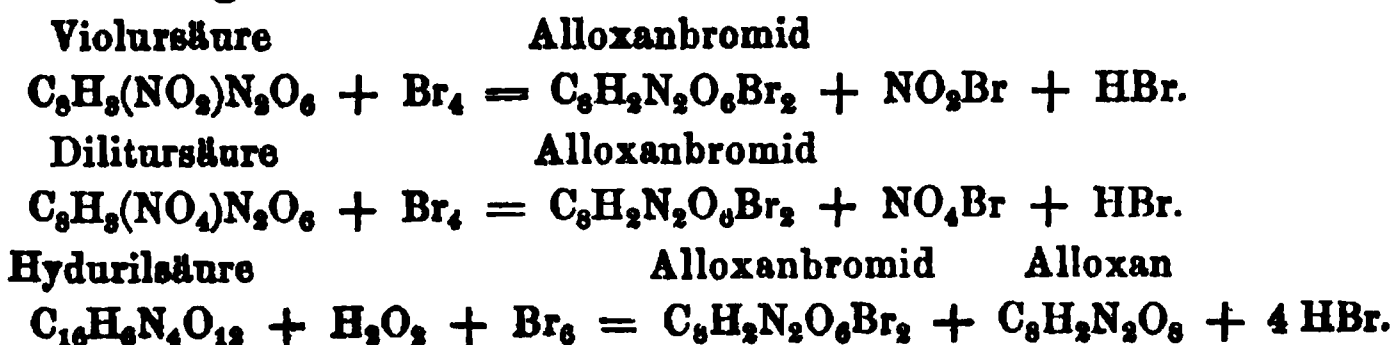


So wie das Alloxan durch Reduction zuerst in Alloxantin, dann in Dialursäure und letztere umgekehrt durch Oxydation in Alloxantin und Alloxan übergeht, so bildet sich Violantin immer, wenn Dilitursäure und Violursäure zusammenkommen, also bei Oxydation der letzteren wie Reduction der ersteren. Behandelt man Hydurilsäure mit Salpetersäure, so bildet sich aus einem Theil der zuerst entstandenen Violursäure Dilitursäure und durch Vereinigung beider Violantin; ebenso bildet sich dieses beim Erhitzen von Dilitursäure in Glycerin, sofern durch Reduction Violursäure auftritt; durch weitere Oxydation wird das Violantin ganz in Dilitursäure übergeführt. Das Violantin ist weniger beständig als das Alloxantin, sofern es schon beim Umkrystallisiren aus Wasser theilweise in seine Bestandtheile zerfällt; auch gegen Basen verhält es sich dem Alloxantin analog, indem es damit violurs. und diliturs. Salze bildet. Zur Darstellung des Violantins erwärmt man einen Brei von 5 Grm. Hydurilsäure und 5 CC. Wasser mit 7,5 CC. Salpetersäure von 1,2 spec. Gew. durch Eintauchen in kochendes Wasser, bis an den Rändern eine

gelbe Färbung auftritt, hebt dann, noch vor dem Eintreten der starken Gasentwicklung, das Gefäß aus dem Wasser und gießt den Inhalt nach dem ersten heftigen Aufbrausen in eine kalt gehaltene flache Schale, wo nach  $\frac{1}{4}$  Stunde das mit absolutem Alkohol zu waschende Violantin krystallisirt. Es ist ein gelblichweißes, körnig-krystallinisches, aus unregelmäßig zusammengewachsenen Spiessen bestehendes Pulver, welches von den glänzenden Octaëdern der Violursäure und den Blättern der Dilitursäure leicht unterschieden werden kann. Aus concentrirter Essigsäure, oder aus mit 1 Vol. Wasser verdünntem Alkohol läßt es sich, jedoch nicht ohne Verlust, umkrystallisiren. In Aether ist es unlöslich. Bei  $120^{\circ}$  wird es zersetzt. Mit Salzen zerfällt es in der Regel in die beiden Säuren; vermischt man die Lösung mit dem Salz einer starken Säure, so scheidet sich nur diliturs. Salz ab; mit essigs. Salzen entstehen dagegen violurs. und diliturs. Salze, von welchen entweder nur letzteres oder beide gleichzeitig herauskrystallisiren. Die Analyse des Violantins führte zur Formel  $C_{16}H_6N_6O_{18} + 8HO$ ; der Wassergehalt entweicht bei  $110^{\circ}$ . Gegen alle Reagentien verhält es sich wie eine Verbindung von Violur- und Dilitursäure. Durch Chlorbaryum wird aus der Lösung diliturs. Baryt gefällt, während Violursäure gelöst bleibt und umgekehrt verwandelt Schwefelwasserstoff die Violursäure in das unlösliche Uramil, während reine Dilitursäure in Lösung bleibt. Durch Jodwasserstoff werden beide Säuren zu Uramil reducirt.

Violantin.

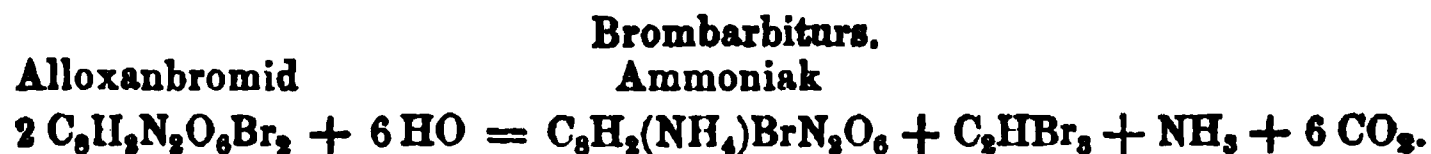
Das *Alloxanbromid*  $C_8H_2N_2O_6Br_2$ , entsteht (wie schon oben erwähnt) durch Einwirkung von Brom auf Violur- und Dilitursäure, wie auch auf Hydurilsäure, nach den Gleichungen :

 Alloxan-  
bromid.




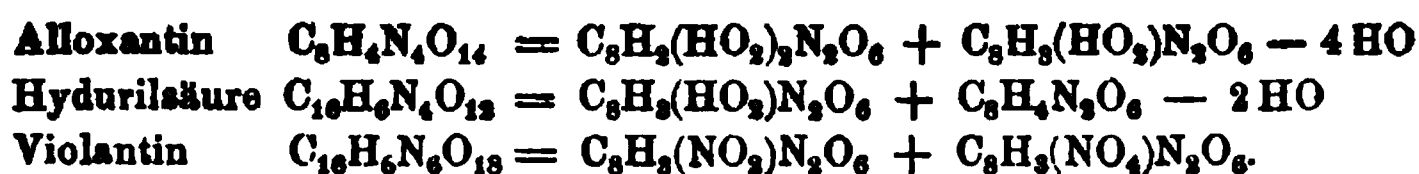
Alloxan-  
bromid.

Zu seiner Darstellung rührt man Hydurilsäure mit Salpetersäure zu einem Brei an, fügt Brom zu, so lange dieses noch aufgenommen wird und erwärmt bis zur Lösung, wo nach der Entwicklung von salpetriger Säure das Alloxanbromid (etwa 80 pC. der angewendeten Säure) anschießt. Es krystallisirt in Prismen oder quadratischen Blättern, löst sich leicht in Wasser, Alkohol und Aether und zersetzt sich beim Kochen der wässerigen Lösung unter Bildung von Alloxan. Aus Salpetersäure läßt es sich ohne Veränderung umkrystallisiren. Vermischt man die ammoniakalische Lösung mit Alkohol, so scheidet sich ein Salz aus; beim Erhitzen findet Zersetzung statt, indem Bromform entweicht, während das Ammoniaksalz einer neuen Säure, der *Brombarbitursäure*, als krystallinisches Pulver niederfällt. Baeyer erklärt den Vorgang vorläufig durch die Gleichung :



Dieselbe Säure scheint auch, neben Bromcyan, durch Einwirkung von Blausäure auf Alloxanbromid zu entstehen. Baeyer stellt, von der noch unbekannten Barbitursäure ausgehend, für die wichtigsten Harnsäurederivate der Alloxangruppe die nachstehenden Formeln auf und entwickelt, wie sich daraus eine Reihe von Metamorphosen derselben leicht erklären lassen.

Barbitursäure	$\text{C}_8\text{H}_4\text{N}_2\text{O}_6$
Brombarbitursäure	$\left. \begin{array}{l} \text{C}_8\text{H}_3\text{BrN}_2\text{O}_6 \\ \text{C}_8\text{H}_2\text{Br}_2\text{N}_2\text{O}_6 \end{array} \right\}$
(Bromfür d. Dialursäure)	
Bibrombarbitursäure	$\left. \begin{array}{l} \text{C}_8\text{H}_3\text{Br}_2\text{N}_2\text{O}_6 \\ \text{C}_8\text{H}_2\text{Br}_3\text{N}_2\text{O}_6 \end{array} \right\}$
(Alloxanbromid)	
Dialursäure	$\text{C}_8\text{H}_4\text{N}_2\text{O}_8 = \text{C}_8\text{H}_3(\text{HO}_2)\text{N}_2\text{O}_6$
Alloxan (wasserhalt.)	$\text{C}_8\text{H}_4\text{N}_2\text{O}_{10} = \text{C}_8\text{H}_2(\text{HO}_2)_2\text{N}_2\text{O}_6$
Violursäure	$\text{C}_8\text{H}_3\text{N}_2\text{O}_8 = \text{C}_8\text{H}_2(\text{NO}_2)\text{N}_2\text{O}_6$
Dilitursäure	$\text{C}_8\text{H}_3\text{N}_2\text{O}_{10} = \text{C}_8\text{H}_2(\text{NO}_2)_2\text{N}_2\text{O}_6$
Uramil	$\text{C}_8\text{H}_5\text{N}_2\text{O}_6 = \text{C}_8\text{H}_3(\text{NH}_2)\text{N}_2\text{O}_6$
Pseudoharnsäure	$\text{C}_{10}\text{H}_6\text{N}_4\text{O}_6 = \text{C}_8\text{H}_3(\text{NH}_2, \text{C}_2\text{NHO}_2)\text{N}_2\text{O}_6$
Harnsäure	$\text{C}_{10}\text{H}_4\text{N}_4\text{O}_6 = \text{C}_8\text{H}_2(\text{NC}_2\text{NH})\text{N}_2\text{O}_6$



J. A. Barral (1) erinnert in einer Notiz über „die Statik organisirter Wesen“ an früher (2) von ihm angestellte (im Wesentlichen mit den Resultaten Reiset's und auch Boussingault's übereinstimmende) Versuche über das Verhältniß des in der Nahrung eingeführten und des ausgeathmeten Stickstoffs, sowie über die Anwesenheit der Salpetersäure im Regenwasser (3) und deren Bedeutung für die Landwirthschaft. Er nimmt als sehr wahrscheinlich an, daß die Nitrification des Stickstoffs der Atmosphäre in der gehörig aufgelockerten Dammerde der Weg sei, durch welchen der von den Thieren ausgeathmete Stickstoff dem Boden wieder zugeführt werde. Neuerdings von ihm angestellte Beobachtungen, wonach mehrere Pflanzen (Lupinen, Gerste und Kresse) bei der Vegetation in confinirter, nur Sauerstoff und Kohlensäure enthaltender Luft Stickstoff ausscheiden, ließen indessen den Schluß zu, daß auch die Pflanzen dieses Element wieder an die Atmosphäre zurückgeben.

Thier-  
chemie.  
Statik orga-  
nisirter  
Wesen.

M. Pettenkofer und C. Voit (4) haben im weiteren Verfolg ihrer Untersuchungen (5) über die Producte der Respiration nachgewiesen, daß bei einem mit reinem Fleisch (1500 Grm. täglich) gefütterten Hunde sich eine fast vollständige Bilanz im Gewicht der aufgenommenen und der ausgeschiedenen Stoffe herstellt. Bei einer sorgfältigen

Respiration.

(1) Compt. rend. LVI, 765; Instit. 1863, 181. — (2) Jahresber. f. 1849, 521. — (3) Jahresber. f. 1852, 750; f. 1853, 707. — (4) Ann. Ch. Pharm., Suppl. II, 361. — (5) Jahresber. f. 1862, 523. Diese Untersuchungen, sowie die Beschreibung des Respirationsapparates, finden sich auch Chem. Centr. 1863, 881.

**Respiration.** Bestimmung aller Elemente der Nahrung und des aus der Luft aufgenommenen Sauerstoffs (Einnahme), sowie der aller Ausscheidungen durch Perspiration, im Harn und Koth (Ausgabe) wurden nachstehende, für den Stoffwechsel innerhalb 24 Stunden gültige Werthe (in Grm.) erhalten :

	C	H	N	O	Salze	Summe	Diff.
Einnahme	187,8	152,5	51,0	1566,4	19,5	1977,2	34,6
Ausgabe	184,0	157,3	51,1	1599,7	19,7	2011,8	

Die kaum ein Procent des Gesamtgewichts der Einnahme und Ausgabe betragende und hauptsächlich den Wasserstoff und Sauerstoff treffende Differenz erklären Pettenkofer und Voit durch eine (auch aus den Versuchen sich ergebende, aber nicht in Rechnung gebrachte) Verminderung des ursprünglichen Wassergehaltes des Thiers sowie durch Fehlerquellen des Versuchs selbst. Sie betrachten es als einen Beweis für die Richtigkeit der Methode, den während eines Respirationsversuches in den Kreislauf eintretenden Sauerstoff zu bestimmen, daß die gefundene Menge des aufgenommenen Sauerstoffs (477) sehr nahe übereinstimmt mit der Differenz (478,5) des Sauerstoffgehalts des Fleisches und der Gesamtausgabe an diesem Elemente und ebenso läßt sich die Uebereinstimmung in der Bilanz zwischen Einnahme und Ausgabe auch als Beleg betrachten, daß der atmosphärische Stickstoff am Stoffwechsel keinen Antheil nimmt und daß sich aus den stickstoffhaltigen Bestandtheilen der Nahrung und des Körpers kein freies Stickstoffgas entwickelt.

C. Voit (1) hat einen weiteren Beweis für die Annahme beigebracht, daß bei der Ernährung aller Stickstoff der im Körper zersetzten Stoffe durch Harn und Koth aus demselben entfernt wird (2). Eine Taube, welche während 124 Tagen mit einer 149,4 Grm. Stickstoff enthaltenden

(1) Ann. Ch. Pharm., Suppl. II, 238; im Ausz. Chem. Centr. 1863, 873; Schmidt's Jahrb. der ges. Medic. CXIX, 275; Instit. 1863, 192; Bull. soc. chim. V, 528. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1862, 528.

Menge Erbsen (bei 100° getrocknet 3132,4 Grm.) gefüttert Respiration.  
wurde, producirte 976 Grm. (bei 100° getrocknet) Harn  
und Koth, welche 145,9 Grm. Stickstoff (also nur 2,3 pC.  
weniger als die Nahrung) enthielten. Die Taube hatte  
während dieser Zeit 70 Grm. an Gewicht zugenommen  
und diese Zunahme entspricht, in der sehr wahrscheinlichen  
Voraussetzung, daß sie aus eiweißartiger, dem Fleisch  
ähnlich zusammengesetzter Materie bestand, 2,4 Grm. Stick-  
stoff. Im Harn, Koth und Fleischansatz wurden demnach  
148,3 Grm. Stickstoff wiedergefunden, gegenüber 149,4 Grm.  
in der Erbsennahrung. Die Asche der Erbsen betrug 94,6  
Grm., die der Excremente 94,7 Grm.

Zabelin (1) hat durch Versuche an einem Hunde  
(bei welchem die ausgeschiedene Harnstoffmenge nahezu  
im Gleichgewicht mit dem Stickstoff der Nahrung stand)  
nachgewiesen, daß die der Nahrung zugemischte Harn-  
säure eine Vermehrung des Harnstoffs bedingt, in der Art,  
daß diese Zunahme einer fast vollständigen Verwandlung  
der Harnsäure in Harnstoff entspricht. Dieses Resultat  
steht in Einklang mit den früheren Angaben von Wöhler,  
Frerichs und Neubauer.

J. Reiset (2) hat die früher gemeinschaftlich mit  
Regnault ausgeführten Untersuchungen (3) über den  
Respirationsproceß der Thiere und im Wesentlichen nach  
demselben Verfahren fortgesetzt. Die Thiere (Kälber,  
Schafe, Schweine, große Vögel) wurden längere Zeit in  
einen abgeschlossenen Raum gebracht, welchem Sauerstoff  
in dem Maße zugeführt werden konnte, als er durch die  
Respiration verbraucht wurde, während alkalische Lösungen  
die gebildete Kohlensäure eben so regelmässig absorbirten,

(1) Ann. Ch. Pharm., Suppl. II, 326; Bull. soc. chim. VI, 393. —

(2) Im Ausz. Compt. rend. LVI, 740; Instit. 1863, 194; Chem. Centr.  
1863, 891; Schmidt's Jahrb. der ges. Med. CXIX, 273; ausführl. (mit  
Abbildung der Apparate) Ann. ch. phys. [3] LXIX, 129. — (3) Jahres-  
ber. f. 1849, 514.

Respiration. so daß zu Ende des Versuchs der verbrauchte Sauerstoff und die erzeugte Kohlensäure genau bekannt waren. Es wurden beispielsweise bei verschiedenen Thieren folgende Zahlen erhalten :

	Schaf	Kalb	Schwein	2 Trut- hähne
Verbrauchter Sauerstoff .	460,065 Grm.	433,559 Grm.	712,015 Grm.	116,025 Grm.
Erzeugte Kohlensäure .	628,900 "	513,453 "	806,416 "	177,915 "
Ausgeathmeter Stickstoff	3,200 "	3,576 "	0,930 "	1,419 "
Ausgeathmetes Sumpfgas	18,789 Lit.	14,526 Lit.	—	—
" Wasserstoff- gas . . . .	—	—	8,476 Lit.	—
Verbrannter Kohlenstoff in 1 Stunde . . . .	12,080 Grm.	10,668 Grm.	16,308 Grm.	2,641 "
Verhältniß des ausgeath- meten N zum verbrauch- ten O . . . . .	0,0069 "	0,0081 "	0,0013 "	0,0085 "
In der Kohlensäure ver- schwundener O . . . .	99,40 }	86,13 }	82,37 }	77,71 }
Anders verbrauchter O .	0,60 }	18,87 }	17,68 }	22,29 }
Dauer des Versuchs . .	14 St. 12 M.	13 St. 8 M.	13 St. 29 M.	18 St. 22 M.

Es ergibt sich hieraus, daß bei dem Schaf fast die ganze Menge des verschwundenen Sauerstoffs in der Kohlensäure sich wiederfindet; bei den anderen Thieren wird mehr Sauerstoff in anderer Weise verbraucht. Bei allen findet sich unter den Respirationsproducten Stickstoff und eine beträchtliche Quantität Sumpfgas, welches letztere nur bei dem Schwein fehlt (oder in geringerer Menge entsteht) aber durch Wasserstoff ersetzt ist. Reiset nimmt an, das (bei den Wiederkäuern ganz allgemeine) Auftreten des Sumpfgases stehe im Zusammenhang mit dem Verdauungsproceß; bei Thieren welche durch Gasentwicklung (Meteorisation) krankhaft aufgebläht werden, finde sich dasselbe in noch beträchtlicherer Menge. Er berechnet, als für die Landwirthschaft wichtiges und die Nothwendigkeit einer guten Ventilation darlegendes Resultat seiner Versuche, daß in einem 133,5 Cub.-Met. Luft fassenden gut verschlossenen Stall mit 50 Schafen die Luft nach 1 Stunde und 12 Minuten schon 1 pC., nach 12 Stunden 10 pC. Kohlensäure enthalte; nach 25 Stunden würde

aller Sauerstoff in Kohlensäure verwandelt sein und die Luft dann  $\frac{2}{1000}$  ausgeathmeten Stickstoff und  $\frac{12}{1000}$  Sumpfgas enthalten.

Nach E. Mulder (1) giebt eine in ausgeathmeter Luft brennende Wasserstoffflamme das Spectrum des Natriums nicht, auch wenn die Luft vor dem Einathmen dasselbe sehr intensiv zeigt. Die Lungen wirken demnach wie Filtra für das in der Luft enthaltene Chlornatrium.

Schönbein (2) hat, von der Ansicht ausgehend, daß der neutrale Sauerstoff bei seiner oxydirenden Wirkung auf die Blutbestandtheile wie bei vielen anderen Oxydationsprocessen polarisirt werde, das Verhalten des Blutes gegen Sauerstoff untersucht, ohne jedoch die Bildung von Ozon oder von Wasserstoffsuperoxyd wahrnehmen zu können. Er schreibt dies der Schnelligkeit zu, mit welcher organische Körper das Ozon aufnehmen oder das Wasserstoffsuperoxyd zersetzen. Die Fähigkeit das Wasserstoffsuperoxyd zu zerlegen kommt nicht dem Eiweiß, wohl aber in hohem Grade den Blutkörperchen zu, welche dabei entfärbt und zerstört werden. Bei der Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd auf defibrinirtes Blut scheidet sich allmählig eine weiße flockige Substanz ab, welche ihrerseits wie geronnener Faserstoff auf Wasserstoffsuperoxyd eine gewisse Zeit lang noch merklich zersetzend einwirkt. Nach Schönbein's Annahme entsteht in dem Blute während der Respiration fortwährend Wasserstoffsuperoxyd; dasselbe wird, wie durch Platinschwarz, durch die Blutkörperchen in der Art zersetzt, daß der ursprünglich als positiver Sauerstoff (Antozon) darin enthaltene Sauerstoff als Ozon abgeschieden wird, welches letztere die Blutkörperchen oxydirt und in ein anderes Albuminat (Faserstoff?) überführt (vgl. auch S. 577).

Gase des  
Bluts.

(1) Scheik. Onderz. III. deel, tweede stuk, Onderz. 168. — (2) J. pr. Chem. LXXXIX, 22; im Ausz. Bull. soc. chim. V, 548.

Gase des  
Bluts.

Gorup-Besanez (1) hat auf die große Analogie der von Ihm beobachteten, durch Ozon bewirkten Oxydationserscheinungen (vgl. S. 141) mit den im Thierkörper stattfindenden aufmerksam gemacht. Den Sauerstoffgehalt des Blutes ganz oder theilweise in einem ähnlichen activen Zustand wie im Ozon voraussetzend, findet Er insbesondere in dem Verhalten der alkalischen Lösung der Gallensäuren gegen Ozon die Erklärung für deren vollständiges Verschwinden im Kreislauf, und in dem Verhalten der Fette bei Gegenwart von kohlensaurem Alkali die Erklärung für den Vorgang bei ihrer Verseifung im Blute. — Bezüglich der weiteren Entwicklung Seiner Ansichten verweisen wir auf die Abhandlung.

F. Nawrocki (2) hat das von Cl. Bernard (3) zur Bestimmung des Sauerstoffgehalts des Bluts angegebene, auf der Verdrängung des Sauerstoffs durch Kohlenoxyd beruhende Verfahren bezüglich seiner Genauigkeit geprüft. Er fand vorerst, daß das Kohlenoxyd durch Stickoxydul (welches nach Versuchen von Th. Jürgensen sich in luftfreiem Blut in denselben Verhältnissen wie im Wasser löst) oder durch eine Mischung von Stickoxydul und Sauerstoff nicht aus dem Blute verdrängt wird. In mehreren Versuchsreihen, bei welchen in demselben, der Carotis eines Hundes entnommenen Blut der Sauerstoff einerseits mittelst der Ludwig'schen Gaspumpe, nach einem von Setschenow (4) beschriebenen Verfahren, andererseits durch Schütteln mit Kohlenoxyd und nachherige Analyse des verdrängten Gases bestimmt wurde, ergab sich für 100 Vol. Blut nachstehende Zusammensetzung der daraus erhaltenen Gase :

(1) Ann. Ch. Pharm. CXXV, 207; Chem. Centr. 1863, 478. —

(2) Zeitschr. anal. Chem. II, 117 (mit Zeichnung des Apparats); im Ausz. Chem. Centr. 1864, 281. — (3) Jahresber. f. 1858, 559. — (4) In der im Jahresber. f. 1859, 617 citirten Abhandl.

	Im vom Blut entfernten Kohlenoxyd			Im normalen Blut			Im mit Kohlenoxyd behandelten Blut *)		
	I.	II.	III.	I.	II.	III.	I.	II.	III.
Kohlensäure . . .	3,0	1,29	3,11	26,4	21,17	25,66	28,9	24,81	26,16
Geb. Kohlensäure †)	—	—	—	—	—	8,76	—	—	4,82
Sauerstoff . . .	8,1	6,92	14,20	8,1	7,45	15,82	0,6	—	0,35
Stickstoff . . .	1,5	1,13	2,83	1,2	1,33	1,53	0,9	2,15	1,96
	12,6	9,34	20,14	35,7	29,95	46,77	30,4	26,96	33,29

\*) Im Vacuum entwickelte Gase. — †) Mittels Weinsäure in der Wärme entwickelt.

Nawrocki nimmt hiernach an, daß beide Methoden für den Sauerstoff des Blutes übereinstimmende Werthe liefern. Es ist ferner aus vorstehenden Zahlen ersichtlich, daß, wie schon Bernard beobachtete, das Kohlenoxyd etwas Kohlensäure aufnimmt und daß nichts desto weniger das mit Kohlenoxyd behandelte Blut im Vacuum mehr Kohlensäure abgibt, als das normale Blut. Nawrocki überzeugte sich durch mehrere Analysen, daß die Gase des frischen mit Luft geschüttelten Rinds- oder Kalbsbluts nur wenig von den Gasen des ohne Luftzutritt gewonnenen arteriellen Hundebluts bezüglich der Zusammensetzung differiren, ferner daß die drei verschiedenen Gase des Bluts mit sehr verschiedener Leichtigkeit (Sauerstoff und Stickstoff viel leichter als Kohlensäure) aus demselben entweichen und daß das Blut auch außerhalb des Organismus auf Kosten des absorbirten Sauerstoffs noch fortführt Kohlensäure zu erzeugen.

Gase des Bluts.

Ch. Leconte und Demarquay (1) haben im Anschluß an frühere Untersuchungen über die Gase im Zellgewebe des Menschen (2) auch die Zusammensetzung eines Gases untersucht, welches dem Hydropneumathorax eines an der Lunge leidenden Mannes vor und nach der Operation (Thoracentese) entnommen war. Die Analyse ergab in 100 Vol. :

Gase des Hydropneumathorax.

(1) Compt. rend. LVI, 225; Schmidt's Jahrb. der ges. Medic. CXIX, 276. — (2) Jahresber. f. 1862, 226.



Gase des  
Hydropneu-  
mathorax.

	Sauerstoff	Kohlensäure	Stickstoff
Vor der Operation	0,91	10,55	88,54
Nach der Operation	18,86	1,88	79,26.

Eine Anzahl anderer Analysen ergab ähnliche Verhältnisse, in der Art, daß die aus dem Hydropneumathorax zuerst aufgefangene Luft weniger als 1 pC. Sauerstoff und 10 bis 11 pC. Kohlensäure enthielt; die nachfolgenden Proben näherten sich (in Folge der directen Communication mit der äußeren Luft) in der Zusammensetzung mehr und mehr der letzteren, wie dies auch aus den vorstehenden Zahlen ersichtlich ist. Sofern auf 100 Vol. Sauerstoff im Gas aus arteriellem Blut 9,1 Vol. Kohlensäure, im Gas aus venösem Blut 25 Vol., im Gas des Emphysems 83,3 Vol., und im Gas des Hydropneumathorax 1554,0 Vol. Kohlensäure sich berechnen, nehmen Leconte und Demarquay an, daß die Luft in den gesunden Geweben eine tiefere Veränderung erleide als im venösen und selbst im arteriellen Blut; im Hydropneumathorax (wo die Luft mit einer pathologischen Flüssigkeit in Berührung war) könne diese Aenderung eine Stufe erreichen, bei welcher der Kohlensäuregehalt das 15fache des Sauerstoffs betrage.

Gase der  
Schwimm-  
blase.

A. Moreau (1) hat an verschiedenen Fischen (*Perca fluviatilis*, *Cyprinus Tinca*, *Muraena Conger*, *Sparus aurata* und *Labrus variegatus*) Untersuchungen über die Zusammensetzung der in der Schwimmblase enthaltenen Luft angestellt. Als Resultat dieser Versuche hebt Er hervor, daß der Sauerstoffgehalt der Luft der Schwimmblase bei Asphyxie (wenn der Fisch sich in einem ganz mit Wasser gefüllten und unter Wasser umgestülpten Gefäß befindet) nach und nach abnimmt und mit dem Tode des Thieres selbst ganz verschwindet. Bei Fischen mit offener wie mit geschlossener Schwimmblase erneuert sich die Luft und zwar um so rascher, je lebenskräftiger das Thier ist. Die

(1) Compt. rend. LVII, 87, 816; Instit. 1863, 366.

erneute (direct nicht der Atmosphäre entzogene) Luft ist sauerstoffreicher als die für gewöhnlich in der Schwimmblase enthaltene oder selbst als die im Wasser aufgelöste Luft. — Moreau (1) fand ferner, daß der Sauerstoffgehalt der Luft der Schwimmblase auch von dem Gesundheitszustand des Thieres abhängig ist. Die bei einem dem Genus *Labrus* angehörenden Fisch durch Punction der Schwimmblase entnommene Luft enthielt nach der ersten Operation 16, nach der zweiten 41, nach der dritten 51, nach der vierten 71 und nach der fünften 75 pC. Sauerstoff. Nach der Tödtung des hinfällig gewordenen Thiers fand sich in der Schwimmblase eine in der Wärme wie durch Salpetersäure gerinnende Flüssigkeit, während die innere Fläche des Organs mit pseudomembranösen Bildungen sich bedeckt hatte.

Nach Beobachtungen von A. Donné (2) erleiden frische H  nereier, wenn sie mit völlig unverletzter Schale bei 10 bis 36   längere Zeit der Luft ausgesetzt werden, keine weitere Veränderung, als daß sie durch Austrocknen leichter werden und daß der luftbaltige Hohlraum größer wird. (Nach einer Analyse von Béchamp hat die im normalen Ei vorhandene Luft sehr nahe die Zusammensetzung der atmosphärischen Luft.) War aber, durch einen Stoß z. B., die innere zellige Structur der Eiwei  sk  rper zerstört, in der Art, daß sich Eiweiß und Eigelb mischen, so tritt auch bei unverletzter oder mit Colloidium überzogener Schale, je nach der Temperatur in kürzerer oder längerer Zeit, mindestens innerhalb eines Monats putride Zersetzung ein, bei welcher jedoch das Auftreten von mikroskopischen Thieren oder Pflanzen durchaus nicht wahrgenommen werden kann. Setzt man die Eier mit geöffneter Spitze unter den angegebenen Bedingungen der

Veränderung  
der  
Neutotans.

(1) Compt. rend. LVIII, 219; Bull. soc. chim. VI, 64; Chem. Centr. 1864, 634. — (2) Compt. rend. LVII, 448; Instit. 1863, 299.

Luft aus, so zeigen sich nach 8 Tagen auf dem Häutchen sammtartige weiße Flecken mit grünen Punkten, welche aus Penicilliumfäden bestehen und dann erst tritt, in Begleitung zahlloser mikroskopischer Thierchen, die Fäulniß der Eisubstanz ein.

Assimilation  
isomorpher  
Substanzen.

Z. Roussin (1) hat die Versuche ausführlich beschrieben, welche ihn zu den schon im Jahresber. f. 1859, 640 mitgetheilten Resultaten bezüglich der Assimilation isomorpher Substanzen bei Hühnern geführt haben. Er fand weiter, daß die Jungen eines Kaninchens, welches in der Nahrung etwas arsens. Kalk erhielt, in dem Knochen-skelett (aber nicht in dem Muskelgewebe) merkliche Mengen von Arsenik enthielten und daß eine in den Organismus eingeführte Arsenikverbindung auch in dem Harn als arsens. Ammoniakmagnesia austritt.

Blut.  
(Hämin-  
krystalle.)

A. Rollet (2) hat Versuche über die Darstellung der Teichmann'schen Blut- oder Hämin-Krystalle angestellt. Er fand, daß die Abscheidung derselben am leichtesten stattfindet, wenn man das eingetrocknete und mit Eisessig angerührte Blut etwa eine Stunde auf 60 bis 70° erwärmt und nach dem Digeriren mit viel Wasser das sich bildende schwarze, bläulich schillernde Sediment durch Decantiren auswascht. Auch durch Zerreiben des in der Kälte getrockneten Bluts mit gepulverter Oxalsäure (oder Weinsäure) und Alkohol, oder mit schwefelsäurehaltigem Alkohol bilden sich bei 60 bis 70° die nämlichen Krystalle. Am reinsten (frei von beigemengten farblosen Schollen) erhält man sie indessen bei Anwendung der nach Wittich (3) durch Vermischen von defibrinirtem Blut mit concentrirtem kohlens. Kali, Verdampfen des Filtrats bei 40° und Behandeln des Rückstands mit absolutem Alkohol bereiteten Hämatinlösung. Man versetzt dieselbe vorsich-

(1) J. pharm. [3] XLIII, 103. — (2) Wien. Acad. Ber. XLVIII (2. Abth.), 223; Chem. Centr. 1864, 264. — (3) Jahresber. f. 1854, 692.

tig mit einer alkoholischen Lösung von Weinsäure bis zur ganz schwach sauren Reaction, filtrirt und verdampft das Filtrat bei 65° auf etwa  $\frac{1}{10}$  des ursprünglichen Volums. Die beim Erkalten ausgeschiedenen Farbstoffkrystalle werden auf Fliesspapier getrocknet und durch Auskochen mit Wasser vollständig gereinigt. Sie erscheinen in Masse schwarz mit blaugrauem metallischem Schiller, unter dem Mikroskop erkennt man flache Stäbchen oder Tafeln mit rhombischen oder sechseitigen Begrenzungselementen. Sie sind doppelbrechend, zersetzen sich noch nicht bei 160° und lösen sich leicht in säure- oder ammoniakhaltigem Alkohol, auch in ätzenden Alkalien, aber nicht in Salzsäure. Durch Zerreiben mit trockenem kohlen. Kali und Digeriren mit Alkohol entsteht eine Lösung, die in ihrem Verhalten mit dem Wittich'schen Hämatin übereinstimmt; sie ist dichromatisch, in dünnen Schichten bouteillengrün, in dicken granatroth; die Lösungen in säurehaltigem Alkohol sind rothbraun. Die aus Schweineblut bereiteten, bei 130° getrockneten Krystalle hinterliessen in zwei Versuchen 10,49 bis 10,41 pC. reines Eisenoxyd, entsprechend 7,34 bis 7,28 pC. Metall. — Pasteur (1) hat gelegentlich Seiner Untersuchungen über Verwesung die Beobachtung gemacht, dass, wenn bei der Aufbewahrung frischen Blutes die Fäulnis in der früher angegebenen Weise (2) verhindert wird, die Blutkörperchen allmählig vollständig verschwinden, und dann sowohl das dunkelgefärbte Serum, als das ausgeschiedene Fibrin von gut ausgebildeten nadelförmigen, rothen oder braunen Häminkrystallen durchsetzt sind.

Blut.  
 (Hämin-  
 krystalle.)

C. Neubauer (3) hat im Anschluss an Seine früheren Mittheilungen (4) über den Gehalt des Harns an Kreatinin, Untersuchungen zur Lösung der Frage ange-

Fleisch-  
 flüssigkeit.

(1) Compt. rend. LVI, 789. — (2) Jahresber. f. 1861, 161. —  
 (3) Zeitschr. anal. Chem. II, 22; im Ausz. Chem. Centr. 1863, 1021,  
 1055; Russ. Zeitschr. Pharm. II, 484. — (4) Jahresber. f. 1861, 782.

Fleisch-  
säuregehalt.

stellt, ob und in welchem Verhältnisse Kreatin und Kreatinin gleichzeitig im Muskelsaft vorkommen. Er fand, daß nach dem von Städeler (1) angegebenen Verfahren das Kreatin aus frischem Muskelfleisch zwar sehr rein erhalten wird, daß aber die mit Alkohol vermischte Mutterlauge des Kreatins mit Chlorzink einen klebrigen, zur Bestimmung des Kreatinins sich nicht eignenden Niederschlag giebt, und empfiehlt deshalb zur Ermittlung des Kreatins den nachstehenden Weg als zweckmäßiger. 200 bis 250 Grm. frisches, fein zerhacktes Fleisch werden mit dem gleichen Gewicht Wasser unter stetem Umrühren 10 bis 15 Minuten lang auf 55 bis 60° erhitzt, bis das Eiweiß eben zu gerinnen anfängt und dann die Flüssigkeit, unter zweimaligem Anrühren des Rückstands mit 60 bis 80 CC. Wasser, gut abgepresst. Man erhitzt dieselbe nun über freiem Feuer bis zur vollständigen Coagulation des Albumins, filtrirt nach dem Erkalten, fällt das Filtrat (unter möglichster Vermeidung eines Ueberschusses) mit Bleiessig und verdampft die (mittels Schwefelwasserstoff entbleite) Flüssigkeit zuletzt im Wasserbad zur dünnen Syrupconsistenz. Das nach mehrtägigem Stehen aus der nur gelblich gefärbten Mutterlauge angeschossene, farblose Kreatin wird von der Mutterlauge getrennt, letztere mit 2 bis 3 Vol. starkem Alkohol gemischt, dann die gesammte (mit 88procentigem und zuletzt mit absolutem Alkohol zu waschende) Krystallmasse auf ein kleines gewogenes Filter gebracht und (nach dem Trocknen bei 100°) gewogen. Da das Kreatin bei 100° 12,17 pC. Wasser verliert, so sind diese in Rechnung zu bringen, wenn man den Gehalt an krystallisiertem Kreatinin erfahren will. Aus 100 Th. Fleisch nachstehender Thiere wurden in dieser Weise an Kreatin erhalten :

(1) Jahresber. f. 1857, 542.

	Rind			Schwein		Kalb	Hammel	
	1.	2.	3.	1.	2.		1.	2.
Kreatin h. 100° getr.	0,150	0,204	0,198	0,117	0,184	0,160	0,157	0,166
„ krystallisirt	0,170	0,232	0,220	0,138	0,209	0,182	0,179	0,189

Das so gewonnene Kreatin ist frei von Kreatinin, sofern die nach dem Umkrystallisiren bleibende, mit etwas Alkohol vermischte Mutterlauge mit Chlorzink kein Kreatinin-Chlorzink absetzt. Das reine Kreatin löst sich indessen leicht in Chlorzink auf unter Bildung von Kreatinchlorzink, welches namentlich auf Zusatz von Alkohol in fast wasserhellen grossen warzigen Krystallen anschießt. Auch in der hellgelben, von den Kreatinbestimmungen abstammenden Mutterlauge läßt sich (wenn dieselbe nicht durch längeres Erwärmen braun geworden ist) mittelst Chlorzink kein Kreatinin ausfällen und ebensowenig findet sich dasselbe in dem Bleiniederschlage. Neubauer schliesst hieraus — und aus der Thatsache, daß das Kreatin schon beim längeren Erwärmen der wässerigen Lösung in Kreatinin verwandelt wird — daß im normalen Muskelfleisch das Kreatinin ganz fehlt und daß folglich beim Stoffwechsel lediglich Kreatin gebildet wird, welches während des Durchgangs durch die Blutmasse, bis es im Harn zur Ausscheidung gelangt, durch die Einwirkung der Wärme in Kreatinin übergeht.

Fleisch-  
flüssigkeit.

Nach einer vorläufigen Mittheilung von H. Limpricht (1) enthält die Fleischflüssigkeit der Plötzen (*Leuciscus rutilus*) in 100 Th.:

	1.	2.		1.	2.
Trockensubstanz	22,11	21,82	In Wasser lösl. Stoffe	6,91	—
Wasser . . .	77,89	78,18	Albumin . . . . .	2,85	3,01
Asche . . . .	1,85	—	Kreatin . . . . .	0,11	—
In Wasser un-			Protosäure . . . . .	0,70	0,69
lös. Aschen-			Milchsäure . . . . .	0,064	—
bestandtheile .	0,59	—	Taurin . . . . .	0,106	—

(1) Ann. Ch. Pharm. CXXVII, 185; Chem. Centr. 1864, 94; Bull. soc. chim. VI, 285.

Fleisch-  
flüssigkeit.

Der mit kaltem Wasser bereitete Auszug des zer-  
kleinerten Fischfleisches wurde durch Aufkochen vom  
Albumin befreit, das Filtrat mit Barytwasser gefällt und  
nach Entfernung des nur wenig Schwefelsäure enthalten-  
den Niederschlags verdunstet. Die nach 48 Stunden vom  
Kreatin abfiltrirte Flüssigkeit erstarrte auf vorsichtigen  
Zusatz einer Säure durch Ausscheidung eines weissen  
flockigen Niederschlags, der *Protsäure*. Die davon ge-  
trennte, wieder concentrirte Flüssigkeit setzte auf Zusatz  
von absolutem Alkohol zuerst schwefels. Salze, dann Tau-  
rin ab, während Milchsäure, Sarkin, salze. Kreatinin und  
andere ihrer Natur nach nicht ermittelte Stoffe in Lösung  
blieben. Die Protsäure ist eine auch in kochendem Wasser  
nur schwerlösliche bernsteingelbe spröde Masse, deren  
wässerige Lösung gallertartig, dem Leim ähnlich eintrock-  
net. Ihre Zusammensetzung ist der der Proteinverbin-  
dungen ähnlich; sie löst sich ziemlich leicht in verdünnter  
Essigsäure, Salzsäure und Schwefelsäure, noch leichter in  
Ammoniak, Natron, Baryt- und Kalkwasser. Die Lösung  
in Essigsäure wird durch Blutlaugensalz nicht gefällt, die  
in Ammoniak oder Baryt giebt mit den meisten Metall-  
salzen Niederschläge. Beim Kochen mit verdünnter  
Schwefelsäure entsteht viel Leucin, aber wie es scheint  
kein Tyrosin. Im Fleische warmblütiger Thiere und in  
dem der Häringe und anderer Fische ist die Protsäure  
nicht vorhanden.

Milch.

O. Klunk (1) folgert aus von Ihm angestellten Ver-  
suchen, daß neutralisirte Labflüssigkeit ächte Gerinnung  
der Milch bewirken könne, aber erst dann, wenn die Mi-  
schung schwach sauer geworden sei. Diese Säurebildung  
komme indessen dem unveränderten Lab nicht ausschließ-  
lich zu, sofern auch die, keine verdauenden Eigenschaften  
besitzende, gekochte Labflüssigkeit Säure erzeuge, wiewohl

(1) Ueber die Coagulation der Milch durch Labflüssigkeit. In-  
auguraldissertation, Gießen 1868.

in geringerem Grade. Bei 50 bis 54° trete in der Milch bei alkalischer Reaction durch neutrale (und unter gewissen Bedingungen auch durch alkalische) Labflüssigkeit eine Art Gerinnung ein. Reine Alkalien bedingen bei bestimmter Concentration und Temperatur in reiner Milch die Bildung eines geringen gallertartigen Niederschlags.

Ph. Lusanna (1) deutet an, daß nach seinen Beobachtungen die Säure des Magensafts, je nach der Natur der gebotenen Salze, eine sehr verschiedenartige sein könne, also ebensowohl Salzsäure, als Milchsäure, Phosphorsäure (oder saurer phosphors. Kalk), Essigsäure oder Buttersäure. Durch Einführung der betreffenden Salze in den Blutstrom sei es ihm gelungen, auch Borsäure und Weinsäure (aber nicht Schwefelsäure) im Magen frei auftreten zu lassen.

Magensaft.

J. Wiesner (2) beschreibt das Verhalten des Kupferoxydammoniaks gegen thierische Gewebe und Gewebselemente, namentlich gegen rothe Blutkörperchen, Pigmentzellen, Horngewebe der Oberhaut, Epithelium, Linsengewebe, Knorpelgewebe, elastisches Gewebe, Bindegewebe, quergestreifte Muskelfasern, Nervengewebe, Nagelsubstanz und Haare. Bezüglich der Einzelheiten der mit Hülfe des Mikroskops gemachten Beobachtungen müssen wir auf die Abhandlung verweisen.

Thierische Gewebe.

Fr. Grothe (3) hat bei Versuchen über den Schwefelgehalt der Wolle die von Chevreul bejahte Frage näher geprüft, ob es möglich sei, die Wolle ohne Veränderung der Structur völlig zu entschwefeln und ob der Schwefel in einer dem eigenthümlichen Hornkörper der Wolle nur beigemengten Verbindung enthalten sei. Den mittleren Schwefelgehalt der bei 110° getrockneten Wolle fand Er = 2,3 pC. (die niedrigste Bestimmung gab 1,3,

Wolle.

(1) Aus dem Journ. de méd. de Bruxelles 1862 (Juin), 589 in Vierteljahrsschr. pr. Pharm. XII, 563. — (2) Wien. Acad. Ber. XLVIII (2. Abth.), 199. — (3) J. pr. Chem. LXXXIX, 420; Dingl. pol. J. CLXX, 384; Chem. Centr. 1864, 159.



**Wolle.** die höchste 3,4 pC.). Durch Kochen mit destillirtem Wasser verliert die Wolle nichts von ihrem Schwefelgehalt, wohl aber (wenn auch nur wenig) mit Brunnenwasser, welches alkalische Salze enthält; durch kohlens. und ätzende Alkalien wird eine größere Menge aber nie aller Schwefel als Schwefelkalium entzogen, wie nachstehende (mit Wolle von 2,2 pC. Schwefelgehalt erhaltene) Zahlen zeigen :

	Dest. Wasser	Kohlens. Ammoniak	Kohlens. Natron	Aetz- natron	Aetz- kali
100 Wolle verloren					
Schwefel mit :	0	0,4	0,6	1,2	1,5

Eine vollständige Entschwefelung der Wolle wird nur bei Anwendung ätzender Alkalien und bei vollständiger Zerstörung der Faser erreicht und auch dann enthält der Rückstand noch etwas Schwefel. Sofern durch weniger energisch wirkende Agentien ein Theil des Schwefels aus der Wolle entfernt wird, glaubt Grothe schließen zu können, daß außer dem eigentlichen schwefelhaltigen Hornkörper noch eine zweite schwefelhaltige Verbindung (wahrscheinlich der Farbstoff der Wolle) vorhanden sei, welche letztere auch die Fähigkeit der Wolle bedinge, beim Bleichen durch Schwefeln noch 0,5 bis 0,8 pC. Schwefel (als schweflige Säure) aufzunehmen. Durch Behandeln mit Wasser kann indessen die aufgenommene schweflige Säure leicht entfernt werden und an feuchter Luft geht dieselbe in Schwefelsäure über. Es kann bezüglich der von Grothe erörterten Frage daran erinnert werden, daß alle Protein-  
stoffe (und somit auch die Wolle) den Schwefel in zwei verschiedenen Verbindungsweisen enthalten und daß somit die Annahme zweier schwefelhaltiger Körper nicht eher gerechtfertigt ist, bis sie bestimmt erwiesen ist.

**Schlangen-  
haut.**

De Luca (1) hat, im Anschluß an seine Versuche bezüglich der Bildung von Zucker aus der Haut der Sei-

(1) Compt. rend. LVII, 437; Instit. 1863, 267; Bull. soc. chim. VI, 393; J. pharm. [3] XLIV, 300; J. pr. Chem. XCI, 319.

denräupe (1), nachgewiesen, daß auch aus der Haut der Schlangen durch längere Behandlung mit concentrirter Schwefelsäure und Kalilauge eine geringe Menge einer in diesen Agentien unlöslichen Substanz erhalten wird, welche ~~er als isomer mit Cellulose betrachtet und die beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure in gährungsfähigen Zucker übergeht.~~

R. M'Donnel (2) kommt, wie Pavy (3), zu dem Schluß, daß die stärkeartige Substanz der Leber während des Lebens nicht in Zucker verwandelt werde. Er bestätigt ferner die Angaben von Rouget (4) über das Vorkommen dieser Substanz in der Placenta und in anderen embryonalen Geweben. Er beobachtete dieselbe in der Haut des nicht völlig ausgebrüteten Huhns, in dem Fötus von Kaninchen, Katzen, Meerschweinchen, Schafen, Rindern und Schweinen, namentlich an solchen Stellen, wo sich Federn oder Haare entwickeln. In den Horngebilden (Schnabel, Hufen und Klauen) ist es in reichlicher Menge vorhanden und aus den Muskeln des Kalbsfötus können mittelst alkoholischer Kalilösung 20 bis 25 pC. extrahirt werden. Bezüglich der Frage über die physiologische Bedeutung der stärkeartigen Substanz spricht sich M'Donnel dahin aus, daß dieselbe eins der Materialien zur Bildung von Blutbestandtheilen sein müsse.

Stärkeartige Substanz der Leber.

Einer Abhandlung von F. Hoppe-Seyler (5) über die Circumpolarisationsverhältnisse der Gallensäuren und ihrer Zersetzungsproducte entnehmen wir nur die nachstehende Uebersicht der Resultate und die daraus abgeleiteten Folgerungen. Die Drehung sämtlicher Gallenkörper ist rechtsseitig (6) :

Galle.  
Optisches  
Verhalten der  
Gallen-  
bestandtheile.

(1) Jahresber. f. 1861, 721. — (2) Lond. R. Soc. Proc. XII, 476. — (3) Jahresber. f. 1859, 625; f. 1860, 583; f. 1861, 797. — (4) Jahresber. f. 1859, 612. — (5) J. pr. Chem. LXXXIX, 257; Chem. Centr. 1864, 129; Zeitschr. anal. Chem. II, 258; im Ausz. Bull. soc. chim. V, 622. — (6) Vgl. auch Jahresber. f. 1858, 567.

Optisches Verhalten der Gallenbestandtheile	Formel	Molecular- gewicht M.	a. Spec. Dre- hung für die Linie D. (α) D.	b. Molecular- drehungs- vermögen (α) D. m.	c. (α) D. $\frac{m}{400}$
<b>a) In Alkohol gelöst:</b>					
Glycochols. Natron .	$C_{22}H_{42}NO_{12}Na$	487	25,7°	12516	31,5°
Taurochols. Natron .	$C_{22}H_{44}NS_2O_{14}Na$	537	24,5°	13157	31,9°
Glycocholsäure .	$C_{22}H_{42}NO_{12}$	465	29,0°	12485	33,0°
Cholals. Natron .	$C_{40}H_{70}O_{10}Na$	480	31,4°	13502	33,1°
Cholals. Kali .	$C_{40}H_{70}O_{10}K$	446,2	30,8°	13743	33,7°
Cholals. Methyl (1) .	$C_{40}H_{70}O_{10}(C_2H_5)$	422	31,9°	13462	33,0°
Cholals. Aethyl .	$C_{40}H_{70}O_{10}(C_4H_9)$	438	32,4°	14126	34,7°
Cholalsäure + aq. .	$C_{40}H_{40}O_{10} \cdot 5HO$	447	31,2°	13946	34,7°
Cholalsäure .	$C_{40}H_{40}O_{10}$	400	50,2°	20482	50,2°
<b>b) In Wasser gelöst:</b>					
Glycochols. Natron .	$C_{22}H_{42}NO_{12}Na$	487	20,8°	10130	24,8°
Taurochols. Natron .	$C_{22}H_{44}NS_2O_{14}Na$	537	21,5°	11546	28,2°
Cholals. Kali .	$C_{40}H_{70}O_{10}K$	446,2	25,0°	11151	27,8°
Cholals. Natron .	$C_{40}H_{70}O_{10}Na$	480	26,0°	11138	27,4°

In dieser Tabelle ist das moleculare Rotationsvermögen mit (α)D. m bezeichnet, da die Werthe nur für die Fraunhofer'sche Linie D bestimmt sind; (α)D.  $\frac{m}{400}$  ist der Werth der Drehung, welchen man durch Zurückführung derselben auf den (activen) Atomcomplex der Cholalsäure =  $C_{40}H_{40}O_{10}$  erhält, welche in allen diesen Gallenkörpern existirt und die Drehung nach Rechts bewirkt. Aus den Werthen b und c der Tabelle ergibt sich, daß der Cholalsäure die höchste moleculare Drehung zukommt und daß im Allgemeinen die Drehung abnimmt, je complexer die Verbindung wird, obwohl diese nicht in

(1) Das durch Einwirkung von Jodmethyl auf trockenes cholals. Silber sich leicht bildende *cholals. Methyl* krystallisirt nach Hoppe-Seyler in doppelt brechenden, harten und langen vierseitigen Prismen, welche erst in hoher Temperatur schmelzen. Das *cholals. Aethyl* (erhalten durch Einwirkung von saes. Gas auf die alkoholische Lösung der Cholalsäure u. s. w.) krystallisirt aus Alkohol oder Aether in feinen seidenglänzenden Nadeln; bei rascher Verdampfung der alkoholischen Lösung bleibt es amorph.

einem bestimmten Verhältniss zur Zunahme des Moleculargewichts steht. Sofern das Drehungsvermögen der in Wasser gelösten Substanzen weit geringer ist, lässt sich schliessen, dass das Wasser einen chemischen (das Moleculargewicht erhöhenden) Einfluss ausübe. Die Differenzen im Drehungsvermögen des activen Atomcomplexes betragen (ausgenommen bei der wasserfreien Cholalsäure) nicht mehr als  $3^\circ$ , also etwa  $\frac{1}{10}$  der ganzen spec. Drehung.

Nach Hoppe-Seyler (1) ist die beim Kochen von Galle mit Säuren entstehende, als Choloïdinsäure bezeichnete Substanz nur ein Gemenge von Cholalsäure, Dyslysin, Cholonsäure und vielleicht auch unzersetzter Glyco- und Taurocholsäure. Die durch Kochen von krystallisirter Galle mit verdünnter Salzsäure gebildete harzige Masse liefert durch Lösen in Natronlauge, Fällen mit Chlorbaryum und Auskochen des Niederschlags mit Wasser eine ziemliche Menge eines löslichen, nicht krystallisirbaren Barytsalzes. Die daraus abgeschiedene Säure krystallisirt nicht aus Aether, wohl aber aus Alkohol und ist Cholalsäure. Dyslysin löst sich bei einstündigem Kochen mit weingeistigem Kali zu einem nach dem Verjagen des Alkohols krystallisirenden Salz, aus welchem durch Salzsäure eine reichliche Menge einer in Octaëdern und Tetraëdern krystallisirenden Säure abgeschieden wird, welche die Zusammensetzung  $C_{48}H_{40}O_{10} + 5HO$  und die spec. Drehung  $(+ 35^\circ)$  der Cholalsäure besitzt. Das Dyslysin erhält man am reinsten durch Erhitzen der Cholalsäure über  $200^\circ$ , Behandeln der geschmolzenen Masse mit Natronlauge und Auswaschen des ungelösten Theils mit Alkohol und Wasser. Das Filtrat trübt sich hierbei, sofern das Dyslysin in einer concentrirten Cholalsäurelösung sich leichter löst, als in einer verdünnten. Ebenso erhält man

Choloïdinsäure.

(1) J. pr. Chem. LXXXIX, 88; im Ausz. Chem. Centr. 1863, 756; Bull. soc. chim. VI, 61.

durch Köchen von Cholalsäure mit concentrirter Salzsäure Dyslysin, welches seinerseits bei der Behandlung mit weingeistigem Kali wieder in Cholalsäure übergeht.

Guanogallen-  
säure.

Wie die Fäces der Hunde Cholalsäure, die der Kühe Cholal- und Glycocholsäure enthalten, so findet sich nach einer weiteren Angabe von Hoppe-Seyler (1) auch in dem Peruguanó eine Gallensäure in nicht sehr geringer Menge. Man erhält sie durch Verdampfen des kalten wässerigen Auszugs des Guano's bis zur Krystallisation des oxals. Ammoniaks, Vermischen mit Salzsäure, Entfärben des ausgewaschenen und in Alkohol gelösten Niederschlags mit Thierkohle, Verdampfen mit kohlen. Natron und Füllen des in absolutem Alkohol löslichen und vom Alkohol durch Verdampfen befreiten Theils mit Chlorbaryum. Das so erhaltene Barytsalz ist wie auch die daraus abgeschiedene Säure nicht krystallisirbar; die alkoholische Lösung der letzteren reagirt sauer und ist optisch-inactiv; die Säure selbst ist in Wasser unlöslich, leicht löslich in Ammoniak und Alkalien und verwandelt sich mit concentrirter Salzsäure gekocht in der Choloïdinsäure und dem Dyslysin analoge Producte, welche sich in Schwefelsäure zu grün fluorescirenden Flüssigkeiten lösen und, wie die ursprüngliche Säure, mit Zucker und Schwefelsäure die purpurviolette Färbung erzeugen. Die Säure ist schwefelfrei und enthält wahrscheinlich auch keinen Stickstoff. In dem (nicht ganz reinen) Barytsalz wurden 70,9 pC. Kohlenstoff, 8,2 pC. Wasserstoff, 0,5 pC. Stickstoff und 12,7 pC. Baryum gefunden. — Der Taubenkoth enthält ebenfalls eine Gallensubstanz. Gallenfarbstoffe finden sich im Peruguanó nicht, wohl aber Cholesterin.

Lithofellin-  
säure.

Hoppe-Seyler (2) hat auch Mittheilungen über die den Gallensäuren verwandte, bis jetzt nur in Bezoaren

(1) In der folgenden, unter (2) angef. Abhandl. — (2) Aus Virchow's Arch. XXVI, 525 in Chem. Centr. 1863, 733.

aufgefundenen Lithofellinsäure gemacht. Sie krystallisirt aus Alkohol in mikroskopischen kurzen, dreiflächig begrenzten Säulen oder in Scalenoëdern, die oft Zwillinge bilden und häufig tafelförmig erscheinen. Nach ihrem Verhalten im polarisirten Licht steht die optische Axe senkrecht auf der ein gleichseitiges Dreieck bildenden Fläche, so daß also alle diese Formen dem rhombischen System angehören. Die Krystalle schmelzen bei 204 bis 205°; bei stärkerem Erhitzen bleibt die Masse auch nach dem Erkalten amorph und wird schon bei niedrigerer Temperatur weich; rasch erhitzt entsteht ein weißes, amorphes Sublimat. Die alkoholische Lösung der Säure zeigt Drehung nach rechts, jedoch weit schwächer als die Gallensäuren. Das auch in Wasser leicht lösliche Natronsalz krystallisirt aus Alkohol theilweise in feinen, leicht schmelzbaren Nadeln; das etwas schwerer lösliche Barytsalz bildet beim Verdampfen, neben einer amorphen Haut, blumenkohlähnliche Efflorescenzen und wird durch Essigsäure unter Abscheidung reiner Lithofellinsäure zersetzt. Durch Kochen mit Salzsäure wird letztere in eine braune harzartige, der Choloïdinsäure ähnliche Masse verwandelt; Kalilauge wirkt auch in der Siedehitze nicht verändernd ein. Von der ihr sonst ähnlichen Cholalsäure unterscheidet sich die Lithofellinsäure durch ihre Krystallform, durch die größere Löslichkeit des (nicht sternförmig krystallisirenden) Barytsalzes in Wasser und dadurch, daß das Natronsalz aus Alkohol nicht beim Verdampfen, sondern nur beim Erkalten der heiß gesättigten Lösung krystallisirt.

Lithofellinsäure.

J. L. W. Thudichum (1) beschreibt, im Anschluß an Seine frühere Mittheilung (2), die von Ihm zur Ermittlung der Zusammensetzung von Gallensteinen ange-

Gallensteine.

(1) Chem. Soc. J. [2] I, 34; Chem. Centr. 1868, 846. — (2) Jahresber. f. 1861, 799.

stellten Versuche. Als Hauptbestandtheil der Gallensteine des Ochsen bezeichnet Er das Cholechrom (einen dunkelbraunen, aus dem salzsauren Auszug sich absetzenden Niederschlag), in geringerer Menge waren vorhanden, auſser den gewöhnlichen anorganischen Salzen: Gallensäuren und ihre Salze, eine in Aether lösliche organische Substanz, Zink (?), Thonerde, Mangan und eine Spur Kupfer.

Harn.

Thudichum (1) hat ferner Beobachtungen angestellt über den Einfluſs der Nahrung auf den Hippursäuregehalt des Harns. Er fand, daſs gelbe Pflaumen (*greengages*), aber nicht Zwetschen, die Bildung dieser Säure sehr begünstigen.

Nach E. J. Maumené (2) enthält der Harn bei zuckerfreier Harnruhr im Liter nur 2,3 bis 2,8 Grm. (im Mittel von 5 Versuchen 2,4 Grm.) fester, bei 100° getrockneter extractartiger Substanz. Diese ist braun, von dem eigenthümlichen Geruch des diabetischen Harns und enthält als Hauptbestandtheile in 2,4 Grm.: Chlornatrium 1,28; Harnstoff 0,93; Salze des Harns 0,19 Grm.; Zucker ist nicht vorhanden. Bei einer Harnmenge von 8 Litern beträgt das Gesamtgewicht dieser täglich von einem Kranken ausgeschiedenen Stoffe nur 22 Grm.

Hoppe-Seyler (3) überzeugte sich nach Schunck's (4) Verfahren von dem constanten Vorkommen des Indicans im Menschen- und Thierharn. Vermischt man den Harn mit überschüssigem Bleiessig, fällt dann das Filtrat mit Ammoniak und zersetzt den abfiltrirten Niederschlag mit Salzsäure, so findet in fast allen Fällen eine Ausscheidung

(1) Chem. Soc. J. [2] II, 55; im Ausz. Chem. News VIII, 285. Eine von H. Huppert verfaſste Zusammenstellung der 1861 bis 1868 erschienenen Untersuchungen über den Harn findet sich in Schmidt's Jahrb. der ges. Medic. CXX, 3, 145. — (2) Compt. rend. LVII, 989; J. pr. Chem. XCI, 447. — (3) Aus dem Arch. f. pathol. Anat. XXVII, 388 in Zeitschr. anal. Chem. II, 454; N. Jahrb. Pharm. XX, 154; Chem. Centr. 1864, 511; Vierteljahrschr. pr. Pharm. XIII, 448. — (4) Jahresber. f. 1857, 564.

von Indigo statt. Bei Hundeharn genügt es, besonders im Sommer, den Harn einige Minuten mit Salzsäure im Sieden zu erhalten. Die Auflösung des so gewonnenen Indigs in rauchender Schwefelsäure zeigt im Sonnenspectrum dasselbe Verhalten (Absorption des Lichts zwischen den Linien C und D, besonders nahe an D) wie die mit käuflichem Indig dargestellten Präparate. Enthält ein Harn viel Indican, so bildet sich nach dem Kochen mit Salzsäure oder auf Zusatz von etwas Salpetersäure bei gewöhnlicher Temperatur bald ein blauer Niederschlag, bei einem geringeren Gehalt tritt nur eine violette, bläuliche oder rosenrothe Färbung ein. Der braune Harn eines an melanotischem Carcinom der Augenhöhle leidenden Individuums zeigte sich besonders reich an Indican. Dasselbe wurde ferner aufgefunden im Harn der Kühe, Pferde, Schweine, Kaninchen und Elephanten und bei Hunden auch nach längere Zeit fortgesetzter exclusiver Fleischdiät.

Harn.

Fordos (1) hat die früher (2) gegebene Darstellungsweise des Pyocyanins etwas abgeändert. Der wässerige Auszug des Verbandleins wird mit Chloroform geschüttelt und letzterem der blaue Farbstoff durch mit Salz- oder Schwefelsäure angesäuertes Wasser entzogen. In dem Chloroform bleibt dabei ein gelber Farbstoff, die *Pyoxanthose*, gelöst. Die rothe saure Lösung wird mit kohlen. Baryt gesättigt und die nun wieder blau gefärbte Flüssigkeit mit Chloroform geschüttelt. Beim freiwilligen Verdunsten des letzteren bleibt das Pyocyanin krystallisirt zurück, meist noch etwas gelben Farbstoff enthaltend, der durch Aether entfernt werden kann. Das Pyocyanin krystallisirt in blauen kreuz- oder büschelförmig vereinigten Prismen und langen Nadeln, welche beim Aufbewahren ohne Aenderung der Form grün oder gelbgrün wer-

Mitt.  
(Pyocyanin.)

(1) Compt. rend. LVI, 1128; Chem. Centr. 1863, 964. — (2) Jahresber. f. 1860, 596.



Witer.  
(Pyocyanin.)

den und dann an Aether den gelben Farbstoff abgeben. Aehnlich verhält sich die Lösung in Chloroform. Mit Säuren verbunden scheint sich das Pyocyanin dagegen nicht zu verändern. Der gelbe Farbstoff (die Pyoxanthose), wie er nach der Abscheidung von fetten Substanzen durch Verdunsten des Chloroforms erhalten wird, ist nur selten krystallisirt und bildet dann mikroskopische, verschiedenartig gruppirte Nadeln. Er löst sich nur wenig in Wasser, wohl aber in Alkohol, Aether, Chloroform, Schwefelkohlenstoff und Benzol. In Berührung mit Säuren färbt er sich roth, mit Alkalien violett. Fordos vermuthet, das Pyocyanin bedinge die bisweilen beobachtete blaue Färbung der Leinwand bei blasenziehenden Mitteln, so wie bei blauen Schweissen; in den grün gefärbten Stellen von Cadavern war es nicht aufzufinden. Nach Lücke (1) krystallisirt das Pyocyanin in luftbeständigen blauen oder grünen Prismen, aus Chloroform in Nadeln oder Blättern, welche erst in höherer Temperatur schmelzen und nicht sublimiren. Sie lösen sich leicht in Chloroform, Wasser und Alkohol, weniger in Aether; durch Säuren werden sie roth, durch Alkalien wieder blau. Die alkalischen Lösungen werden durch Alaun oder essigs. Blei nicht gefällt. Die Bildung des Farbstoffs ist nach Lücke durch die Gegenwart von Vibrionen bedingt, welche sich auf der Epidermis und den Verbandstücken sehr rasch und in grosser Menge entwickeln.

Pathologische  
Exsudate.

C. Saintpierre (2) fand für pleuritische Exsudate folgende Zusammensetzung in 1000 Th. (bei A trat Heilung ein; B nach der Operation, C nach dem Tode desselben Kranken):

	Spec. Gew.	Wasser	Fibrin	Albumin	Fett	Salze u. s. w.
A.	1,0183	931,71	0,79	56,93	0,08	10,49
B.	1,002	939,01	0,23	49,95	0,06	10,75
C.	1,009	942,88	0,15	39,60	0,07	17,30.

(1) Aus dem Arch. f. klin. Chir. III, 135; Schmidt's Jahrb. f. die ges. Medic. CXVII, 148; Chem. Centr. 1863, 966. — (2) Bull. soc. chim. V, 341.

Die Zusammensetzung nähert sich der des Blutserums und nur die Menge des als Fibrin (*couenne*) bezeichneten, leicht falsche Membranen bildenden Körpers ist wechselnd und in dieser Beziehung vielleicht von Bedeutung. — Jolly (1) fand in der (135 Grm. wiegenden) Flüssigkeit, welche sich in der Kopfgeschwulst eines rhachitischen Kindes angesammelt hatte, in 100 Th.: Wasser 97,56; Schleim und in Alkohol unlösliche organische Substanz 0,96; in Alkohol lösliche organische Substanz 0,84; Albumin und Fibrin, Spur; Chlorüre der Alkalien 0,426; phosphors. Alkalien 0,196; phosphors. und kohlenst. Kalk 0,018. — X. Landerer (2) überzeugte sich von dem Jodgehalt einer im Herzbeutel eines mit Jodpräparaten innerlich wie äußerlich behandelten Mannes abgesonderten Flüssigkeit. Pathologische Exsudate.

W. Pfeffer (3) fand in einer Concretion, welche aus dem Fingergelenkknoten eines an Gicht leidenden Mannes genommen war: in Aether lösliches Fett 11,7; in Alkohol lösliches harzartiges Fett 8,3; Harnsäure 46,7; Natron (mit einer Spur Magnesia) 13,0; Chlornatrium 3,8; organische Substanz (hauptsächlich Epithelialzellen) 10,0; Wasser 9,7 (Summe 103,2). Gichtknoten.

(1) J. pharm. [3] XLIII, 99. — (2) Arch. Pharm. [2] CXIII, 123. — (3) Arch. Pharm. [2] CXIII, 120.



# Analytische Chemie.

---

Gasanalyse.

Eine von L. Meyer (1) beschriebene Vorrichtung zur Reinigung des zu Gasanalysen dienenden Quecksilbers besteht einfach darin, daß das Quecksilber aus einem Stechheber mit langer, fein ausgezogener Spitze in feinem Strahle in ein etwa 4' hohes, 1" weites, mit Wasser und etwa 100 CC. Salpetersäure gefülltes Glasrohr ausfließt. Das Rohr trägt am unteren Ende eine 5 bis 6" aufwärts, dann wieder abwärts gebogene Abflußröhre für das mit der Säure in Berührung gewesene Metall.

J. Salleron (2) hat zur Abkürzung der Rechnung bei der Reduction eines Gasvolums auf das Volum bei 760 MM. und bei 0° eine, „*correcteur gazométrique*“ genannte, verschiebbare Scala construiert, an welcher das gesuchte Volum unmittelbar abgelesen werden kann.

Gasvolumetrische Analyse.

Fr. Schulze (3) hat das von Ihm angewendete, als „gasvolumetrische Analyse“ bezeichnete und auf der Mes-

(1) Zeitschr. anal. Chem. II, 241 (mit Zeichnung); Chem. Centr. 1864, 495. — (2) Rép. chim. appliquée V, 110. — (3) Die gasvolumetrische Analyse als Hilfsmittel für wissenschaftliche, agriculturchemische und technische Untersuchungen, Rostock 1863; Zeitschr. anal. Chem. II, 289 (mit Zeichnung der Apparate); im Ausz. Zeitschr. Chem. Pharm. 1863, 745; Chem. Centr. 1863, 513; Russ. Zeitschr. Pharm. II, 516 (vgl. auch Jahresber. f. 1849, 602).

sung des bei einem chemischen Proceß entwickelten Gasvolums beruhende Verfahren ausführlich beschrieben. Die bei diesen Bestimmungen in Betracht kommenden Gase sind Kohlensäure, Wasserstoff und Stickstoff. Als Zersetzungsapparat dient eine etwa 350 CC. fassende, mit seitlichem Ansatzrohre versehene tubulirte Flasche A, in deren Tubulus ein kurzes Glasrohr und in letzteres der senkrecht herabgebogene Hals einer tubulirten Retorte B eingeschliffen oder eingekittet ist. Die Flasche A ist an ihrem Ansatzrohr mittelst einer Caoutchouc-röhre mit dem Hals einer zweiten, 1 bis 1½ Liter fassenden, nahe am Boden mit einem Tubulus versehenen Flasche C luftdicht verbunden und diese letztere steht in der Art in einem mit Wasser gefüllten Zinkcylinder, daß ihr seitlicher, ein aufwärts gebogenes Glasrohr tragender Tubulus aus der Wand des Cylinders mit dichtem Schluß heraustritt. Zur Bestimmung der Kohlensäure in einem Mergel oder Kalkstein füllt man die Flasche C mit Wasser, gießt auf dieses eine dünne (die Absorption der Kohlensäure fast ganz verhindernde) Oelschicht und läßt alsdann (nachdem in die Flasche A die zu untersuchende Substanz und in die Retorte B Salzsäure von dem spec. Gew. 1,05 bis 1,07 in erforderlicher Menge gebracht ist), um sich von dem luftdichten Schluß des Apparats zu überzeugen, durch Drehen des Glasrohrs an der Flasche C nach unten Wasser auslaufen, so daß ein luftverdünnter Raum entsteht. Läßt man nun durch Neigen des Apparats wiederholt Salzsäure aus der Retorte in die Flasche A fließen, so verdrängt die sich entwickelnde Kohlensäure eine weitere Menge Wasser, welche sorgfältig gesammelt wird. Nach beendigter Zersetzung taucht man die Flasche A in Wasser, welches dieselbe Temperatur wie das im Zinkcylinder hat und bringt gleichzeitig das abwärts geneigte Glasrohr der Flasche C unter das Niveau des abgeflossenen Wassers. Wenn die Temperatur sich ausgeglichen hat, richtet man das Glasrohr wieder nach oben, öffnet für einen Augen-

Gasvolumen-  
trische Ana-  
lyse.

blick die Retorte und läßt nun aus dem wieder abwärts gerichteten Rohr von neuem so viel Wasser in ein zweites Gefäß abfließen, als unter diesen Umständen möglich ist. Die Differenz der Volume der erhaltenen Wassermengen drückt (nach den erforderlichen Correctionen) das Volum der entwickelten Kohlensäure aus. — Zu den quantitativen Bestimmungen, welche auf der Messung eines entwickelten Wasserstoffvolums beruhen, dient bei sauren Lösungen gepulvertes Zink, bei alkalischen Aluminium. Von einem größeren Vorrath des Pulvers beider Metalle ist ein für allemal ermittelt, wie viel Wasserstoff sie entwickeln. Bei Anwesenheit von Substanzen, welche Wasserstoff aufnehmen, entsteht ein Deficit in dem entwickelten Wasserstoffvolum, aus welchem sich, wenn die Umsetzung bekannt ist, die Menge der reducirbaren Substanz (Salpetersäure, Eisenoxyd, Kupferoxyd, Chromsäure) berechnen läßt. Schulze (1) überzeugte sich, daß die vollständige Umwandlung der Salpetersäure in Ammoniak durch Zink in saurer Lösung nur schwer, durch Aluminium bei Gegenwart von Alkali aber leicht erreicht werden kann. Zum Messen kleiner, nur wenige CC. betragender Wasserstoffvolums bedient Er sich eines dem Knop'schen Azotometer ähnlichen Apparats (2). Versuche, den Werth des Chlorkalks aus dem in Berührung mit Ammoniak entwickelten Stickstoffvolum zu ermitteln, führten zu dem Ergebniss, daß das Verfahren von Penot (3) den Vorzug verdiene.

(1) Vgl. auch Jahresber. f. 1861, 885 und S. 672 dieses Berichts. — (2) Schulze bestimmte nach obigem Verfahren den Salpetergehalt nachstehender Pflanzen. 100 Th. der trockenen Blätter enthielten an Salpeter :

Robinia Pseudacacia	Sambucus nigra	Alsine media	Fumaria officinalis	Urtica urens	Atriplex hortens.	Plantago lanceol.	Artemisia absinth.	Borrago officin.
0,684	1,687	1,898	2,095	1,5	2,292	1,358	2,773	1,434.

In 1 Liter Ziegenharn fanden sich (bei 10 pC. Trockensubstanz und 4,85 pC. unorganischen Salzen) 4,845 Grm. Salpeter. — (3) Jahresber. f. 1853, 644.

C. G. Reischauer (1) empfiehlt für volumetrische Zwecke zur Herstellung von Normal-Alkali und Normal-Säure, das reine kohlenst. Natron statt der schwer zu reinigenden und im Wassergehalt leicht schwankenden Oxalsäure. Die Titerstellung geschieht in analoger Weise, wie sie von Grandeau (2) unter Anwendung von kohlenst. Kalk schon früher angegeben wurde. — Nach Fr. Stolba (3) ist der Borax bei der volumetrischen Analyse zur Titerstellung der Säuren mit Vorthail verwendbar, sofern er leicht rein zu erhalten ist und die Borsäure den Eintritt der sauren Reaction, namentlich in heißer Flüssigkeit, weniger als die Kohlensäure beeinflusst. Als Indicator empfiehlt Stolba eine frisch bereitete Abkochung von (aus Stücken abgelösten) Rothholzspähnen, deren gelbe Farbe von Borsäure nicht verändert, durch Alkalien aber purpurn und durch Säuren heller gelb bis röthlich werde. Schon Fr. Mohr (4) hat indessen Bedenken gegen die Anwendbarkeit von Borax für obigen Zweck geäußert.

A. Müller (5) hat weitere Studien mit dem schon früher (6) erwähnten Complementär-Colorimeter veröffentlicht. Wir verweisen auch hier wieder auf die keinen Auszug gestattende Abhandlung.

B. Wildenstein (7) empfiehlt, wie schon früher W. Reuling (8), eine Lösung von Hämatoxylin oder damit getränktes Papier zu analytischen Zwecken, insbesondere zum Nachweis von Ammoniak, fixen Alkalien, alkalischen Erden und einigen Metallen (9). Zur Darstellung

(1) Dingl. pol. J. CLXVII, 47; Chem. Centr. 1863, 723; Zeitschr. anal. Chem. II, 426. — (2) Jahresber. f. 1858, 580. — (3) J. pr. Chem. XC, 459; Chem. Centr. 1864, 640; J. pharm. [3] XLV, 462. — (4) Lehrb. der Titrimethode (1. Aufl.) I, 102. — (5) Zeitschr. anal. Chem. II, 143; im Ausz. Chem. Centr. 1864, 592. — (6) Jahresber. f. 1853, 703; f. 1855, 768. — (7) Zeitschr. anal. Chem. II, 9; Chem. Centr. 1863, 830. — (8) In der im Jahresber. f. 1854, 688 citirten Schrift; auch Zeitschr. anal. Chem. II, 422. — (9) Vgl. auch O. L. Erdmann in J. pr. Chem. XXVI, 183 und Berzelius' Jahresber. XXIII, 479.

Volumetri-  
sche Analyse.

Complemen-  
tär-Colori-  
meter.

Reagens-  
papiere.

Reagens-  
papierc.

der Hämatoxylinlösung kocht man gelbe, aus dem Innern eines compacten Stücks genommene Blauholzspähne entweder mit Wasser aus, oder man bereitet sich zweckmäßiger einen concentrirten alkoholischen Auszug. Das damit getränkte, vorher mit Salzsäure ausgezogene, schwedische Filtrirpapier nimmt beim Trocknen eine gelbliche Farbe an, welche durch die kleinsten Spuren eines Alkali's roth, violett oder veilchenblau wird. Eine Flüssigkeit, welche  $\frac{1}{1000000}$  Ammoniak oder  $\frac{1}{110000}$  kohlens. Kali enthält, bewirkt noch deutlich orangerothe Färbung. An den violett-rothen, violettblauen und blauschwarzen Färbungen sind die nachstehenden Metalle bei der angegebenen Verdünnung noch deutlich zu erkennen :

Kupfer (als Kupfer- vitriol)	Blei (salpeters. Blei)	Zinn (Zinn- chlorür)	Antimon (Brech- weinstein)	Eisen (Eisen- vitriol)
$\frac{1}{10000000}$	$\frac{1}{500000}$	$\frac{1}{500000}$	$\frac{1}{50000}$	$\frac{1}{10000000}$

Fr. Goppelsröder (1) verwendet das mit dem Farbstoff der Blüten von *Malva arborea* imprägnirte Papier als empfindliches Reagens auf Alkalien und salpetrige Salze. Die Abkochung der Malvenblüthen in destillirtem Wasser ist schmutzig violettroth und wird durch Säuren carmoisinroth, durch Sättigen mit einem Alkali wieder violett und bei einem Ueberschuß grün. Papier färbt sich in dem rein wässerigen Auszug „cendres de rose“, in dem angesäuerten rosenroth. In ersterem Fall dient es als Reagens auf Säuren, in letzterem auf Alkalien und salpetrige Salze. In nur wenig kohlens. Kalk enthaltendem Brunnenwasser färbt sich das rothe Malvenpapier sogleich violett, violettblau und nach 5 Minuten grün, während Lackmus- oder Curcumapapier unter denselben Umständen nur unbedeutende Farbenänderung zeigen. Bei 14 tägiger

(1) Pogg. Ann. CXIX, 64; Zeitschr. Chem. Pharm. 1864, 220; Zeitschr. anal. Chem. II, 368; J. pr. Chem. XC, 312; Chem. Centr. 1868, 701; Bull. soc. chim. V, 615.

Berührung mit Wasser, welches organische Substanzen enthält, entfärbt sich rothes Malven- und auch Lackmuspapier; in bewohnten Räumen wird ersteres in kurzer Zeit violett oder bläulichviolett. In destillirtem Wasser, Regenwasser oder ganz schwach angesäuertem Quell- und Flusswasser wird das rothe Malvenpapier (wie Goppelsröder annimmt, in Folge ihres selbst durch Jodkaliumstärke und Schwefelsäure nicht nachweisbaren Gehalts an salpetrigs. Ammoniak) bald violett bis blauviolett. Auch in neutralen oder schwach sauren thierischen Flüssigkeiten und Pflanzensäften nimmt dasselbe bald eine blaue oder violettblaue Färbung an.

A. Bobierre (1), kündigt vorläufig an, daß er einen Apparat construirt habe, mittelst dessen die im Wasser absorbirten und nach dem Vermischen mit absolutem Alkohol beim Erhitzen sich entwickelnden Gase bestimmt werden können. Der Apparat gestatte die Anwendung von  $1\frac{1}{2}$  Liter Flüssigkeit. — Für genau denselben Zweck und von demselben Princip ausgehend, hat auch Robinet (2) eine Vorrichtung beschrieben. Sie besteht aus einem etwa 200 CC. fassenden Cylinder, dessen beide Enden zu Röhren von etwa 1 Centimeter Durchmesser ausgezogen sind. Die untere, bei der Anwendung in Quecksilbertauchende Röhre ist offen; die obere ist geschlossen und graduirt. Man bringt in den Cylinder etwas Quecksilber, dann 100 Grm. Wasser und füllt ihn nun mit Alkohol, in der Art, daß dieser sich mit dem Wasser erst bei dem Umdrehen des Cylinders mischt. Um auch die Kohlensäure der im Wasser gelösten kohlens. Salze auszutreiben, setzt Robinet dem Alkohol etwas Säure zu; ein Alkali läßt nur die im Wasser gelöste Luft entweichen. Robinet ist der Ansicht, daß das Verfahren wenigstens unter sich vergleichbare Resultate gebe.

Wasser.

(1) Compt. rend. LVI, 813; Chem. Centr. 1868, 502. — (2) Ann. chim. phys. [3] LXVIII, 177; J. pharm. [3] XLVI, 5 (mit Zeichnung).



Zur Darstellung einer Lösung von reiner, nicht gelatinirender Kaliseife, welche zur Prüfung des Wassers auf seine Härte nach dem Clark'schen Verfahren geeignet ist, digerirt C. H. Wood (1) ein gleichförmig zerriebenes Gemenge von 150 Th. Bleipflaster und 40 Th. kohlens. Kali mit Weingeist und verdünnt das Filtrat auf die geeignete Stärke.

Kohlensäure.

R. Fresenius (2) versetzt zur Bestimmung der Kohlensäure in Mineralwassern eine gewogene oder gemessene Menge des Wassers in einem etwa 300 CC. fassenden Kolben mit 2 bis 3 Grm. (kohlensäurefreiem) Kalkhydrat oder feinpulverigem Aetzkalk (bei Anwesenheit von zweifach-kohlens. Alkali auch mit Chlorcalcium) und filtrirt nach gelindem Erwärmen den grösseren Theil der Flüssigkeit auf einem kleinen Filter ab. Der Niederschlag wird alsdann sammt dem nicht ausgewaschenen Filter in demselben Kolben durch eine geeignete Eingussröhre mit Salzsäure übergossen und die sich entwickelnde (von Wasser und Salzsäure mittelst Chlorcalcium und entwässertem Kupfervitriol befreite) Kohlensäure in den Mulder'schen Natronkalk-Röhren (3) aufgefangen. Auch die Bestimmung der Kohlensäure in kohlens. Salzen lässt sich in dieser Weise sehr genau ausführen. — G. A. Björklund (4) hat über die Anwendung des Zinkoxyds zur Bestimmung der Kohlensäure in Mineralwassern Versuche angestellt, aus welchen Er schliesst, dass die im Wasser enthaltene freie Kohlensäure vom Zinkoxyd vollkommen absorbirt werde, nicht aber die in den neutralen kohlens. Salzen der Alkalien, des Kalks, der Magnesia und des Eisenoxyduls oder in den zweifach-kohlens. Alkalien gebundene Säure. Einer Lösung von kohlens. Kalk (-Mag-

(1) Pharm. J. Trans. [2] IV, 386; Vierteljahrsschr. pr. Pharm. XIII, 260. — (2) Zeitschr. anal. Chem. II, 49, 341; Chem. Centr. 1863, 1005; 1864, 527. — (3) Jahresber. f. 1858, 588. — (4) Russ. Zeitschr. Pharm. I, 525, 547.

nesia oder -Eisenoxydul) in kohlensäurehaltigem Wasser werde durch Zinkoxyd alle freie Kohlensäure entzogen, in der Art, daß der Niederschlag neben kohlens. Zink auch kohlens. Kalk, -Magnesia und -Eisenoxydul (jedoch nicht die ganze Menge dieser letzteren) enthalte. — L. Meyer (1) bestimmt die Kohlensäure in Mineralwassern gasometrisch mit Hülfe des von Nawrocki (vgl. S. 640) angewendeten Apparats. In einem etwa 700 CC. fassenden und mit dem das Mineralwasser enthaltenden Kolben in geeigneter Weise verbundenen Glasgefäße wird durch ausfließendes Quecksilber ein Vacuum erzeugt und die in letzteres übergehenden Gase des Wassers durch wieder eintretendes Quecksilber in die Meßröhre getrieben (2).

Der Wassergehalt der krystallisirten Borsäure ist nach Stolba (3) leicht in der Art bestimmbar, daß man 4 Th. reinen Borax in einem Platintiegel in möglichst wenig heißem Wasser löst, nach Zufügung von 1 Th. Borsäure zur Trockene verdampft und den Rückstand zum Schmelzen erhitzt. Der Wassergehalt der Borsäure ergibt sich, wenn man von dem Glühverlust den bekannten Wassergehalt des Salzes abzieht. Das spec. Gew. der krystallisirten Borsäure ist bei  $15^{\circ} = 1,4347$ ; das ihrer bei  $15^{\circ}$  gesättigten wässerigen Lösung  $= 1,0248$ .

Borsäure.

(1) Zeitschr. anal. Chem. II, 237; J. pr. Chem. XCI, 496; Chem. Centr. 1864, 521; Zeitschr. Chem. Pharm. 1864, 378. — (2) Ch. Mène (Compt. rend. LVII, 155; Chem. Centr. 1864, 256; J. pr. Chem. XCII, 64) schließt aus einer Reihe von Kohlensäurebestimmungen, welche nach dem von Ihm (Jahresber. f. 1862, 562) beschriebenen Verfahren ausgeführt wurden, daß im December und Januar der Kohlensäuregehalt der Atmosphäre nahezu derselbe sei; im Februar, März, April und Mai nehme er zu, vom Juni bis August wieder ab und vom September bis November nochmals zu, so daß im October die Luft am reichsten an Kohlensäure sei. Während der Nacht enthalte sie stets mehr als am Tage und auch am Tage scheine eine leichte Schwankung in der Art Statt zu haben, daß gegen Mittag eine geringe Zunahme eintrete. Nach einem Regen finde sich stets mehr Kohlensäure in der Luft als vorher. — (3) J. pr. Chem. XC, 457; Chem. Centr. 1864, 640.

Phosphor.

Bezüglich einer von L. Hofmann (1) angegebenen Reaction zur Entdeckung des Phosphors in Vergiftungsfällen — wonach mit Phosphor in Berührung gewesenes oder darüber abdestillirtes Wasser nach dem Verdampfen mit etwas Schwefelammonium auf Zusatz von Eisenchlorid eine violette Färbung erzeuge — haben H. Huppert (2) und J. Specht (3) dargethan, daß auch der Verdampfungsrückstand von mit Schwefelammonium versetztem ganz reinem Wasser dasselbe Verhalten zeige, und zwar um so schwächer, wie Huppert fand, je länger der Rückstand auf 100° erhitzt wird. Befeuchtet man nach Huppert den Rand des Rückstands mit Eisenchlorid, so nimmt nur der tiefer liegende, noch feuchte Theil eine blauviolette, schnell weinroth, dann gelb werdende Färbung an. Werther (4) führt die violette Färbung auf die Bildung von unterschweflgs. Ammoniak und dessen Verhalten zu Eisenoxydsalzen zurück und ebenso hat sich A. Fröhde (5) überzeugt, daß der Verdampfungsrückstand von Schwefelammonium alle Reactionen eines unterschweflgs. Alkali's zeigt.

Phosphorsäure.

Rob. Warrington jun. (6) macht auf die, indess schon von Fresenius, Will und von W. Mayer (7) näher ermittelte Thatsache aufmerksam, daß bei Phosphorsäurebestimmungen in ammoniakalischen, weinsäure- und eisenoxydhaltigen Lösungen neben der phosphors. Ammoniakmagnesia leicht weins. Magnesia niederfällt. Er

(1) Ann. Ch. Pharm. CXXV, 121; Zeitschr. Chem. Pharm. 1863, 68; Zeitschr. anal. Chem. II, 112; Chem. Centr. 1863, 511; Vierteljahrsschr. pr. Pharm. XII, 544; Bull. soc. chim. V, 328. — (2) Ann. Ch. Pharm. CXXVI, 252; Zeitschr. Chem. Pharm. 1863, 415; Zeitschr. anal. Chem. II, 464; Bull. soc. chim. V, 562. — (3) Ann. Ch. Pharm. CXXVI, 373; Zeitschr. anal. Chem. II, 464; Bull. soc. chim. V, 614. — (4) J. pr. Chem. XC, 128. — (5) Ann. Ch. Pharm. CXXX, 127. — (6) Chem. Soc. J. [2] I, 304; Chem. News VIII, 19; Chem. Centr. 1864, 19; Zeitschr. anal. Chem. III, 147; Ann. ch. phys. [4] I, 477. — (7) Jahresber. f. 1857, 576.

empfiehlt in solchen Fällen, die Weinsäure durch Citronensäure zu ersetzen, welche als Ammoniaksalz in keinem Verhältniß durch Magnesiasalze gefällt wird und die Fällung des Eisenoxyds ebenso verhindert, wie die Weinsäure, vorausgesetzt, daß so viel davon zugefügt wird, bis die ammoniakalische Flüssigkeit einen Stich ins Grünliche angenommen hat. — Das von Chancel (1) empfohlene Verfahren zur Ausfällung der Phosphorsäure mittelst salpeters. Wismuthoxyd giebt nach Versuchen von Holzberger, welche K. Kraut (2) mittheilt, keine genauen Resultate, sofern sich dem Niederschlag von phosphors. Wismuthoxyd basisch-salpeters. Salz beimengt, welches durch Waschen nicht entzogen werden kann.

Phosphor-  
säure.

Fr. Mohr (3) überzeugte sich auf synthetischem Wege (durch Fällung einer Lösung von bestimmtem Eisenoxydgehalt mit phosphors. Natron), daß das phosphors. Eisenoxyd, welches bei Anwesenheit von freier Essigsäure durch einen Ueberschuß des phosphors. Salzes gefällt wird, der schon von Wackenroder und Ludwig (4) angenommenen Formel  $\text{Fe}_2\text{O}_3, \text{PO}_5$  entspricht. Bei längerem Auswaschen zersetzt sich der Niederschlag, indem etwas Phosphorsäure und Eisenoxyd mit saurer Reaction sich lösen.

Fr. Stolba (5) hat gefunden, daß die bei Schwefelsäurebestimmungen von dem schwefels. Baryt mit niedergerissenen Alkali- oder Barytsalze sich leicht dadurch entfernen lassen, daß man den durch Decantiren ausgewaschenen Niederschlag mit einer freien Essigsäure enthaltenden und vorher von einem Schwefelsäuregehalt durch etwas Chlorbaryum befreien (und somit auch mit schwefels. Baryt gesättigten) Lösung von essigs. Kupferoxyd digerirt

Schwefel-  
säure.

(1) Jahresber. f. 1860, 622. — (2) Arch. Pharm. [2] CXVI, 37. — (3) Zeitschr. anal. Chem. II, 250; im Ausz. Chem. Centr. 1864, 527. — (4) Jahresber. f. 1847 u. 1848, 982. — (5) Dingl. pol. J. CLXVIII, 48; Zeitschr. anal. Chem. II, 390; Chem. Centr. 1863, 782; Chem. News IX, 133.

und (unter Befeuchten der blau bleibenden Stellen des Filters mit etwas Salzsäure) nochmals auswascht. Kalisalze werden von dem schwefels. Baryt nach Stolba's Versuchen nicht so leicht als Natronsalze niedergerissen. Aus schwefels. Kali läßt sich, auch ohne Anwendung von essigs. Kupferoxyd, die richtige Menge von schwefels. Baryt erhalten.

Unterschwef-  
lige Säure.

E. J. Reynolds (1) findet, bei einem Vergleich der Empfindlichkeit der zum Nachweis von unterschwefl. Salzen dienenden Reagentien, daß hierzu die Umwandlung der unterschwefligen Säure in Schwefelwasserstoff mittelst Zink und Salzsäure am geeignetsten sei, sofern an dem sich bräunenden Bleipapier noch  $\frac{1}{500000}$  unterschwefl. Natron erkannt werden könne.

Jod.

F. Goppelsröder (2) hat beobachtet, daß die Jodstärkereaction durch die Anwesenheit mancher, anscheinend indifferenten Salze verzögert oder auch verhindert wird. Bei schwefels. Alkalien tritt die Bläuung merklich später ein, Bittersalz bedingt einen mehr röthlichen Ton, Kali-alaun bei größerer Concentration nur röthliche Färbung (vgl. auch S. 569).

Brom.

G. C. Wittstein (3) benutzt die durch Digestion des Chlorsilbers mit einer wässerigen Lösung von Bromkalium erfolgende Bildung von Bromsilber genau in derselben Weise zur Bestimmung des Broms neben Chlor, wie sie schon 1857 von Fr. Field (4) für den gleichen Zweck angegeben worden ist. — Ueber Nachweisung des Broms neben freiem Chlor vgl. S. 156.

(1) Chem. News VIII, 283; im Ausz. Zeitschr. anal. Chem. III, 146; Chem. Centr. 1864, 366. — (2) Pogg. Ann. CXIX, 57; im Ausz. J. pr. Chem. XC, 312; Zeitschr. Chem. Pharm. 1864, 188; Zeitschr. anal. Chem. II, 398; Bull. soc. chim. V, 615. — (3) Zeitschr. anal. Chem. II, 157; Vierteljahrsschr. pr. Pharm. XIII, 236. — (4) Jahresber. f. 1857, 580.

Cyansilber löst sich nach K. Kraut (1) bei mehrstündigem Erhitzen in zugeschmolzener Röhre schon bei 100°, rascher in höherer Temperatur in Salpetersäure von 1,2 spec. Gew. Es läßt sich demnach das von Carius (2) zur Bestimmung des Chlors, Broms oder Jods angegebene Verfahren auch bei Gegenwart von Cyan anwenden.

Chlor.

Die kleinsten Spuren von Salpetersäure lassen sich, nach H. Sprengel (3), an der bräunlichrothen, durch etwas Ammoniak gelb oder grün werdenden Färbung erkennen, welche entsteht, wenn der warme Verdampfungsrückstand der zu untersuchenden Flüssigkeit mit 1 bis 2 Tropfen Phenylschwefelsäure (einer mit 2 Th. Wasser verdünnten Lösung von Phenylalkohol in 4 Th. concentrirter Schwefelsäure) versetzt wird. Salpetrigs. Salze verhalten sich bei dieser Reaction ähnlich wie salpeters. Salze. — J. Horsley (4) beobachtete, daß in einer über concentrirter Schwefelsäure geschichteten verdünnten Lösung von Pyrogallussäure auf Zusatz von etwas Kochsalz und dann von einer Spur eines salpeters. Salzes eine intensive Purpurfarbe entsteht, welche nach und nach in Orange-gelb übergeht. Er sieht in diesem Verhalten eins der empfindlichsten Mittel zum Nachweis der salpetrigen Säure und Salpetersäure. — Nach R. Kersting (5) läßt sich ein Gehalt an Salpetersäure im Brunnenwasser auf folgende Weise erkennen. Man vermischt 1 CC. des zu prüfenden Wassers mit 1 CC. einer wässerigen  $\frac{1}{1000}$  enthaltenden Brucinlösung und läßt nun an der Wand des engen Glases 1 CC. concentrirte Schwefelsäure zufließen. Bei Anwesen-

Salpeter-säure.

(1) Zeitschr. anal. Chem. II, 243; Chem. Centr. 1864, 528. — (2) Jahresber. f. 1861, 833. — (3) Pogg. Ann. CXXI, 188; Zeitschr. anal. Chem. III, 115; Chem. Centr. 1864, 271; Dingl. pol. J. CLXXII, 142; Chem. Soc. J. [2] I, 396; Chem. News VIII, 235; J. pharm. [3] XLV, 461. — (4) Chem. News VII, 267. — (5) Ann. Ch. Pharm. CXV, 254; Dingl. pol. J. CLXIX, 223; Zeitschr. Chem. Pharm. 1863, 149; J. pr. Chem. LXXXVIII, 318; Zeitschr. anal. Chem. II, 408; Chem. Centr. 1863, 650.

Salpetersäure.

heit von Salpetersäure erzeugt sich auf der Schwefelsäureschicht sogleich eine rosenrothe, nach einer Minute gelb werdende Zone, welche noch bemerkbar ist, wenn das Wasser auch nur  $\frac{1}{100}$  Milligrm. der Säure enthält. Die Schwefelsäure wie das Brucin müssen vorher sorgfältig von einem etwaigen Salpetersäuregehalt befreit werden.

M. Siewert (1) hat das zuerst von Fr. Schulze (2), dann von A. V. Harcourt (3) angegebene Verfahren zur Bestimmung der Salpetersäure ebenfalls beschrieben und sich von seiner Zuverlässigkeit überzeugt. Um das Uebersteigen zu vermeiden fügt Er Alkohol zu und nimmt auf 1,01 Grm. Salpeter ( $\frac{1}{100}$  Atom, entsprechend 0,17 Ammoniak) 4 Grm. Eisenfeile, 8 bis 10 Grm. Zinkfeile, 16 Grm. festes Kalihydrat und 100 CC. Alkohol von 0,825 spec. Gew. Man erwärmt zuerst gelinde (in einem Kolben, der mit zwei kleineren die titrirte Säure enthaltenden Kolben in Verbindung steht) und destillirt nach  $\frac{1}{2}$  Stunde das gebildete Ammoniak sammt dem Alkohol über, indem man schliesslich noch ein- bis zweimal Alkohol nachgiesst. Nitroverbindungen, wie Pikrinsäure, Schiefsbaumwolle u. s. w., werden hierbei nur theilweise zersetzt; Harnsäure liefert ein ammoniakfreies Destillat, salpeters. Harnstoff wird erst bei mehrmals wiederholter Destillation vollständig in Ammoniak verwandelt. — Auch W. Wolf (4) hat jetzt über die, im Jahresber. f. 1862, 581 vorläufig erwähnte und vorzugsweise auf agriculturchemische Zwecke berechnete Modification dieser Methode der Salpetersäurebestimmung Näheres mitgetheilt. Er hält es für nothwendig, dass die Umwandlung der Salpetersäure durch Zink, Eisen (in Blechform zusammengelöthet und spiralig aufgerollt) und

(1) Ann. Ch. Pharm. CXXV, 293; im Ausz. Zeitschr. anal. Chem. II, 75, 84; Chem. Centr. 1863, 650; Bull. soc. chim. V, 329. —

(2) Jahresber. f. 1861, 835. — (3) Jahresber. f. 1862, 581. — (4) J. pr. Chem. LXXXIX, 93; im Ausz. Chem. Centr. 1863, 651; Zeitschr. anal. Chem. II, 400; Bull. soc. chim. V, 561.

Kalilauge (1 Th. Alkali und 7 bis 8 Th. Wasser) in der Kälte vor sich gehen und ermittelt dann das in der Flüssigkeit entstandene Ammoniak in Knop's Azotometer (1), durch Messen des Stickgases, welches sich beim Vermischen mit bromhaltigem unterchlorig. Natron entwickelt (vgl. auch S. 661 f.).

Salpetersäure.

P. de Wilde (2) hat gefunden, daß salpeters. und salpetrigs. Salze, in concentrirter oder verdünnter Lösung mit Natriumamalgam in Berührung, unter Temperaturerhöhung ein Gemenge von Stickstoff und Stickoxydul entwickeln, ohne daß sich mehr als Spuren von Ammoniak erzeugen. Enthält das Natriumamalgam auch Zink, wodurch die Einwirkung ruhiger verläuft, so geht der Stickstoff der genannten Salze fast vollständig in Ammoniak über.

Ueber Nachweisung von freiem, kohlen. und salpetrigs. Ammoniak im Wasser vgl. S. 167 ff.

Ammoniak.

Nach S. W. Johnson (3) ist es für analytische Zwecke vortheilhafter, den schwefels. Kalk (im Kalksuperphosphat z. B.) in heißer verdünnter Salzsäure zu lösen, statt ihn durch kohlen. Natron zu zersetzen. Concentrirte Salzsäure löst etwas weniger schwefels. Kalk auf als verdünnte; eine gesättigte Lösung in letzterer wird ebensowohl durch rauchende Salzsäure wie durch Wasser gefällt.

Kalk.

R. Fresenius (4) sucht den Fehler — der bei der Analyse salinischer Mineralwasser dadurch entsteht, daß beim Kochen des Wassers die als kohlen. Salz vorhandene Magnesia nur unvollständig niederfällt und eine gewisse wenn auch geringere Menge von kohlen. Kalk in Lösung bleibt — bezüglich des Kalks durch genauere

(1) Jahresber. f. 1860, 681. — (2) Aus dem Bullet. de l'Académie royale de Belgique XV, Nr. 4 in Bull. soc. chim. VI, 408; im Ausz. Instit. 1863, 294. — (3) Sill. Am. J. [2] XXXV, 288. — (4) Zeitschr. anal. Chem. II, 387; Chem. Centr. 1864, 480.

X



**Kalk.** Bestimmung zu verkleinern und bezüglich der Magnesia durch Rechnung möglichst zu vermeiden. Er bestimmt den beim Kochen gelöst bleibenden Kalk (durch doppelte Fällung mittelst oxals. Ammoniak) in einer gewogenen Menge (etwa 1000 Grm.) des Mineralwassers, nachdem dasselbe eine Stunde unter zeitweisem Zusatz von destillirtem Wasser im Sieden erhalten, nach dem Erkalten gewogen und der erzeugte Niederschlag ohne auszuwaschen durch ein trockenes Filter getrennt und das Filtrat nochmals gewogen wurde. Die erhaltene Kalkmenge wird dann auf das Gesamtgewicht der Flüssigkeit berechnet. Ein etwaiger, stets sehr kleiner Strontian- (oder Baryt-) Gehalt des Wassers bleibt hierbei im Filtrat. Bei der Berechnung bindet man den Strontian (und Baryt) an Schwefelsäure und den Rest der Schwefelsäure an Kalk. Von dem in Lösung bleibenden Kalk wird der an Schwefelsäure gebundene Theil abgezogen und der Rest auf Chlorcalcium berechnet. Die Menge des Magnesiums ergibt sich, indem man von dem ganzen Chlorgehalt das an Calcium, Kalium, Lithium, Ammonium und Natrium gebundene Chlor abzieht und den Rest an Magnesium bindet. Die Menge des kohlens. Kalks ergibt sich durch Abzug des gelöst bleibenden Kalks von dem Gesamt-Kalk und die kohlens. Magnesia erfährt man, wenn von dem ganzen Magnesia-gehalt die als Chlor- (Brom- und Jod-) Magnesium berechnete Menge abgezogen wird.

G. C. Wittstein (1) bestätigt die früheren Beobachtungen von Fresenius (2), von Souchay und Lenfsen (3) und von Th. Scheerer (4) über die Löslichkeit des oxals. Kalks in neutralen Magnesiasalzen, sowie über die fast völlige Unlöslichkeit desselben in einem

(1) Vierteljahrsschr. pr. Pharm. XIII, 14, '97; Zeitschr. anal. Chem. II, 318; Arch. Pharm. [2] CXVII, 227; Russ. Zeitschr. Pharm. II, 394, 409; Chem. Centr. 1864, 528. — (2) Anleitung zur quantitat. Anal. (4. Aufl.), 772. — (3) Jahresber. f. 1856, 452. — (4) Jahresber. f. 1859, 103.

Ueberschuß von oxals. Ammoniak. Da in diesem letzteren Fall neben dem oxals. Kalk leicht oxals. Magnesia oder oxals. Ammoniakmagnesia mitniederfällt, so ist bei allen genaueren Trennungen beider Basen doppelte Fällung erforderlich.

Zur Trennung der Magnesia von den Alkalien fällt Magnesia.  
A. Reynoso (1) die erstere mittelst phosphors. Ammoniak (bei Anwesenheit von Kalk ist dieser zuvor durch oxals. Ammoniak zu entfernen), verdampft das Filtrat zur Trockene und glüht zur Verjagung der Ammoniaksalze. War nur Salpetersäure vorhanden, so enthält der Rückstand die Alkalien lediglich als phosphors. Salze; bei Anwesenheit von Salzsäure ist derselbe wiederholt unter Befechtung mit concentrirter Salpetersäure zu glühen. Man behandelt nun den chlorfreien Rückstand mit einem großen Ueberschuß von Zinn und Salpetersäure (2) und bestimmt in der von dem phosphors. Zinnoxid abfiltrirten Lösung die als salpeters. Salze vorhandenen Alkalien nach bekannten Methoden. Die von Reynoso als eine dieser Bestimmungsformen angedeutete Wägung des Glührückstands der salpeters. Salze ist sicher die am wenigsten zu empfehlende.

C. Luckew (3) benutzt die von Ihm (4) zur Alkali- Thonerde.  
metrie empfohlene Cochenilletinctur auch zum Nachweis der Thonerde. Eine verdünnte Lösung essigs. Salze färbt sich selbst bei Anwesenheit von freier Essigsäure mit Cochenilletinctur violettcarminroth; ist nur eine Spur von Thonerde vorhanden, so entsteht, in Folge der großen Verwandtschaft derselben zur Carminsäure, eine schön carminrothe Färbung, welche auf Zusatz von Mineralsäuren

(1) Compt. rend. LVI, 873; Instit. 1863, 157; Bull. soc. chim. V, 496; Zeitschr. Chem. Pharm. 1863, 414; J. pr. Chem. LXXXIX, 446; Chem. Centr. 1863, 767; Zeitschr. anal. Chem. II, 364; Chem. News VIII, 99. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1861, 618. — (3) J. pr. Chem. XC, 399; im Auss. Chem. Centr. 1864, 504. — (4) Jahresber. f. 1861, 318.

**Thonerde.** langsam in Orange übergeht. In einer Flüssigkeit, welche keine die Carminsäure zersetzenden Körper enthält, können an dem Eintreten und der längeren Dauer der reinen Carminfarbe noch 0,000005 Grm. Thonerde nachgewiesen werden. Luckow ermittelte mittelst dieser Reaction, daß die Thonerde durch zweifach-kohlens. Natron und kohlens. Ammoniak fast vollständig, durch einfach-kohlens. Natron aber nur theilweise gefällt wird. Mit Ammoniak und Schwefelammonium ist die Fällung um so vollständiger, je geringer der Ueberschuß an Ammoniak und je größer der des gelben Schwefelammoniums ist und je länger man stehen läßt. Durch Ammoniak und kohlens. Ammoniak wird die Thonerde ebenfalls völlig niedergeschlagen, wenn man die Flüssigkeit bis zum Eintritt der neutralen Reaction im Sieden erhält. Bezüglich des von Luckow noch angegebenen Verhaltens verschiedener Metallsalze gegen die Cochenilletinctur verweisen wir auf die Abhandlung.

R. Fittig (1) beobachtete, daß die Trennung der Thonerde von Kalk und Magnesia nach dem Verfahren von Rose (2) nicht vollständig gelingt, wenn die mit Salmiak und Ammoniak versetzte Lösung länger gekocht wird, als zur Austreibung des freien Ammoniaks nöthig ist. Die vom Niederschlag abfiltrirte Flüssigkeit zeigt dann (in Folge theilweiser Zersetzung des Salmiaks) eine ziemlich stark saure Reaction und giebt auf Zusatz von Ammoniak wieder einen geringen Niederschlag von Thonerde.

**Beryllerde.** Ch. A. Joy (3) hat die bis jetzt vorgeschlagenen Methoden zur Aufschließung von Beryll und zur Trennung der Beryllerde von Thonerde einer Prüfung unterworfen. Er hält das nachstehende Verfahren für das zweckmäßigste:

(1) In der S. 174 angef. Abhandl. — (2) Jahresber. f. 1860, 639. — (3) Sill. Am. J. [2] XXXVI, 88; Chem. News VIII, 188, 197 (enthält, sammt der betreffenden Literatur, eine Aufzählung sämtlicher beryllerdehaltigen Mineralien); im Anz. J. pr. Chem. XCII, 229.

der gepulverte Beryll wird mit 2 Th. kohlen. Kali in Beryllerde. der Rothglühhitze geschmolzen, die erkaltete Masse mit concentrirter Schwefelsäure zersetzt und nach Verjagung des Säureüberschusses die Kieselsäure abgeschieden. Das wiederholt verdampfte Filtrat läßt man 24 Stunden stehen, trennt dann die gebildeten, fast die ganze Menge der Thonerde enthaltenden Alaunkrystalle und gießt die concentrirte Mutterlauge in eine heiß gesättigte Lösung von kohlen. Ammoniak. Der ungelöst bleibende Theil wird nochmals mit kohlen. Ammoniak und zuletzt zur Trennung des Eisenoxyds von der Thonerde mit Aetzkali behandelt. Zum Aufschließen des Berylls eignen sich noch: Behandlung mit Flußsäure und Schmelzen mit Fluorkalium, Fluorammonium oder Bleioxyd; weniger zweckmäßig sind, obwohl der Beryll dabei vollständig zersetzt wird: Glühen mit Kohle im Chlorstrom, Schmelzen mit  $\frac{1}{2}$  Th. Kalk oder heftiges Glühen mit Braunstein und Zersetzen der Masse mit concentrirter Schwefelsäure. Die Trennung der Beryllerde von Thonerde gelingt nicht (oder nur unvollständig) durch Köchen der verdünnten alkalischen Lösung oder durch Behandlung der neutralen Lösung beider mittelst kohlen. Baryt, schwefliger Säure, unterschweflgs. Natron, essigs. Natron und ameisens. Ammoniak. Auch die Zersetzung der salpeters. oder schwefels. Salze in höherer Temperatur ist zur Scheidung nicht anwendbar.

Fr. Stolba (1) gründet auf die der Gleichung  $\text{KFl, SiFl}_2 + 2\text{KO} = 3\text{KFl} + \text{SiO}_2$ , entsprechende Zer- Kieselfluor-  
verbindun-  
gen. setzung des Kieselfluorkaliums eine volumetrische Bestimmung der Kieselflußsäure und der Kieselfluoralkalimetalle. Man versetzt die zum Sieden erhitzte Lösung von etwa 0,5 Grm. der Verbindung in 200 bis 300 CC. Wasser mit Normalalkalilauge bis zum Eintreten einer

(1) J. pr. Chem. LXXXIX, 129; Zeitschr. anal. Chem. II, 396; Chem. Centr. 1864, 485; Bull. soc. chim. V, 561.

alkalischen Reaction; freie Kieselflußsäure wird mit der Normalkalilauge in der Siedehitze übersättigt und der Ueberschuß an letzterer mit gleichwerthiger Säure zurücktitrirt.

**Titansäure.**

Zur Nachweisung und Bestimmung des Titans im Roheisen empfiehlt E. Riley (1), eine größere Menge (etwa 15 Grm.) des letzteren durch Salzsäure vollständig zu zersetzen, nach beendigter Einwirkung mit mehr Salzsäure zum Sieden zu erhitzen und das Ungelöste auf einem gewogenen Filtrum zu sammeln. Durch Behandlung mit Kalilauge wird diesem Rückstand die Kieselsäure entzogen, die kalische Flüssigkeit sorgfältig, zuerst mit Wasser, dann mit Salzsäure und zuletzt abermals mit Wasser abgewaschen und das Filter nebst Inhalt bei 120° getrocknet und gewogen. Alles vorhandene Titan findet sich nach Riley in diesem Graphitrückstand und bleibt nach der Verbrennung desselben als hellbräunlich gefärbte Titansäure zurück, die durch Aufschließen mit saurem schwefels. Kali und geeignete weitere Behandlung rein erhalten wird.

**Wolframsäure.**

C. Rammelsberg (2) hat gezeigt, daß das von H. Rose und Dexter (3) zur Trennung von Zinnoxid und Wolframsäure angegebene Verfahren durch Glühen beider im Wasserstoffstrom und Behandeln des gewogenen Rückstands mit Salzsäure zur Lösung des metallischen Zinns nur unter der Voraussetzung anwendbar ist, wenn bei der Reduction in sehr starker Hitze (wobei sich indessen stets Zinn verflüchtigt) auch das Wolfram zu Metall reducirt wird. Besser gelingt die Trennung, wenn man das Gemenge von Wolframsäure mit Zinnoxid wiederholt und bis keine Gewichtsabnahme mehr stattfindet mit 6 bis 8 Th.

(1) Chem. Soc. J. [2] I, 391; Chem. News VIII, 288; Sill. Am. J. [2] XXXVII, 126; Chem. Centr. 1864, 280. — (2) Pogg. Ann. CXX, 66; Chem. Centr. 1864, 266; Zeitschr. anal. Chem. III, 141; Bull. soc. chim. VI, 358; Chem. News IX, 25. — (3) Jahresber. 4 1864, 781.

Salmiak glüht. Damit hierbei an der äußeren Tiegelwand sich kein Zinnoxid ansetzt, bringt man den bedeckten Tiegel in einen größeren gleichfalls bedeckten und erhitzt ziemlich rasch. Die rückständige Wolframsäure wird dann noch an der Luft geglüht.

Nach C. D. Braun (1) färben sich die braunen oder blauen salzs. Lösungen der niedrigeren Oxyde des Molybdäns auf Zusatz von Schwefelcyankalium allmählich carminroth, während die Lösung der Molybdänsäure in Salzsäure damit nur gelb wird. Fügt man jedoch einer selbst sehr verdünnten Lösung von Molybdänsäure ein Körnchen reines Zink, dann einige Tropfen einer concentrirten Lösung von Schwefelcyankalium und schließlich etwas Salzsäure oder Schwefelsäure zu, so färbt sie sich ebenfalls (indessen nur vorübergehend) carminroth. Es läßt sich in dieser Weise noch  $\frac{1}{500000}$  Molybdänsäure nachweisen. Das hierbei entstehende Schwefelcyanmolybdän ist mit dunkelcarminrother bis rothgelber Farbe leicht in Aether löslich, aber unlöslich in Chloroform oder Schwefelkohlenstoff. Bei Anwesenheit von Eisenoxyd oder Untersalpetersäure, welche die Empfindlichkeit dieser Reaction namentlich in verdünnter Lösung beeinträchtigen, erhitzt man mit Salzsäure und fügt dann etwas Phosphorsäure zu, wodurch die durch die genannten Körper (aber nicht die durch das Molybdän) bedingte rothe Färbung verhindert wird.

Molybdän-  
säure.

A. Guyard (2) gründet eine volumetrische Bestimmungsgewise des Mangans auf die Thatsache, daß in einer Lösung von Manganoxydulsalzen (welche alle anderen Metalle als höhere Oxyde enthält) durch übermangans. Kali, unter Entfärbung des letzteren, ein violettbrauner, in verdünnten unorganischen Säuren unlöslicher Niederschlag

Mangan.

(1) Zeitschr. anal. Chem. II, 36; J. pr. Chem. LXXXIX, 125; im Ausz. Chem. Centr. 1863, 784; Bull. soc. chim. V, 553. — (2) Bull. soc. chim. VI, 89; Chem. News VIII, 292; IX, 13; im Ausz. J. pharm. [3] XLV, 409; Chem. Centr. 1864, 339.

**Mangan.** von der constanten Zusammensetzung  $\text{MnO}_2, \text{HO}$  entsteht. Er betrachtet diesen Niederschlag mit der Formel  $3\text{MnO}, \text{Mn}_2\text{O}_7 = 5\text{MnO}_2$  als übermangans. Manganoxydul und giebt für seine Bildung die Gleichung :



Man löst 1 bis 2 Grm. der Manganverbindung in der Siedehitze in Königswasser, bringt die nahezu mit einem Alkali neutralisirte Lösung mit siedendem Wasser auf ein Liter und läßt, indem man die Temperatur auf  $80^\circ$  erhält, die titrirte Lösung des übermangans. Kali's zufließen, bis die überstehende Flüssigkeit auch nach dem Umrühren eine röthliche Farbe behält. Die Titerstellung des übermangans. Kali's geschieht mit reinem Manganvitriol in der Art, daß 30 CC. Lösung etwa 1 Grm. Metall entsprechen. — Auch die Trennung des Mangans von Alkalien und alkalischen Erden, von Nickel, Kobalt und Uran läßt sich mittelst des übermangans. Kali in der angedeuteten Weise ausführen, indem man den kleinen Ueberschuß des letzteren mittelst Ammoniak zerstört. Bei Anwendung einer nicht titrirten Lösung wird der Niederschlag geglüht und  $\frac{3}{5}$  seines Gewichts auf Mangan berechnet. — Guyard giebt ferner an, daß je drei Verbindungen von Manganoxydul mit Uebermangansäure und Mangansäure existiren mit nachstehenden Formeln :

Uebermangans. Manganoxydul	Mangans. Manganoxydul
$\text{Mn}_7\text{O}_{12} = 5\text{MnO}, \text{Mn}_2\text{O}_7$	$\text{Mn}_6\text{O}_8 = 5\text{MnO}, \text{MnO}_2$
$\text{Mn}_6\text{O}_{11} = 4\text{MnO}, \text{Mn}_2\text{O}_7$	$\text{Mn}_5\text{O}_7 = 4\text{MnO}, \text{MnO}_2$
$\text{Mn}_5\text{O}_{10} = 3\text{MnO}, \text{Mn}_2\text{O}_7$	$\text{Mn}_4\text{O}_6 = 3\text{MnO}, \text{MnO}_2$

Die übermangans. Salze bilden sich beim Vermischen von 1 Aeq. übermangans. Kali mit 5, 4 oder 3 Aeq. eines Manganoxydulsalzes, das letzte indessen nur bei  $70$  bis  $80^\circ$ . Sie sind sammtartig braunviolett, gehen bei schwachem Glühen in Manganoxyd und in der Rothglühhitze bei Luftabschluß in orangegelbes, bei Luftzutritt in rothes Manganoxyduloxyd,  $\text{Mn}_2\text{O}_4$ , über, ohne daß hierbei das gelbe Oxyd das Gewicht ändert. Bei heftigem und längerem

Glühen bleibt fast reines Manganoxydul; im Wasserstoffstrom entsteht zuerst ein Gemenge von Manganoxydul mit gelbem Oxydoxydul, dann reines Oxydul. Die mangans. Salze des Manganoxyduls werden ebenfalls durch Vermischen von 1 Aeq. mangans. Kali mit 5, 4 oder 3 Aeq. eines Manganoxydulsalzes erhalten; sie sind als Hydrate braunschwarz oder braunroth. Guyard nimmt hiernach nur drei Oxyde des Mangans an: Manganoxydul, Mangansäure und Uebermangansäure; alle anderen intermediären Oxyde sind Salze.

Blondlot (1) macht darauf aufmerksam, daß sich in dem Apparate von Marsh bei Anwesenheit einer löslichen Arsenverbindung kein gasförmiger Arsenwasserstoff bilde, wenn die Flüssigkeit oder die angewendete Säure selbst nur geringe Mengen von Salpetersäure enthält. Es schlagen sich in diesem Fall auf dem (reinen) Zink braune, in Säuren unlösliche Flocken von festem Arsenwasserstoff,  $As_2H$ , nieder (2). Enthält das Zink auch nur wenig eines anderen Metalls (Blei oder Zinn), oder sind organische Materien zugegen, so findet die Bildung des festen Arsenwasserstoffs in geringerem Maße oder gar nicht mehr statt. Blondlot hebt hervor, wie in Folge dieses übrigens schon bekannten Verhaltens durch eine Complication von Umständen bei gerichtlichen Untersuchungen Irrthümer begangen werden können. — Eine Lösung von salpeters. Silber, durch welche Arsenwasserstoff geleitet wurde, setzt, nach der Ausfällung des Silbers mit Kochsalz mit einigen Tropfen Salpetersäure angesäuert, auf einer Platte von reinem Zink leicht erkennbare Flocken von festem Arsenwasserstoff ab.

Arsen.



(1) Ann. ch. phys. [3] LXVIII, 186; J. pharm. [3] XLIV, 486; Compt. rend. LVII, 596; Instät. 1863, 323; Rép. chim. appliquée V, 483; Dingl. pol. J. CLXX, 359; Chem. Centr. 1864, 335. — (2) Vgl. hierüber auch R. Fresenius (Zeitschr. anal. Chem. II, 389 und III, 145).



Arsen.

W. Odling (1) empfiehlt zur Nachweisung des Arsens im Kupfer, einige Grane des letzteren mit überschüssiger Salzsäure und einer Menge von Eisenchlorid, welche das doppelte Gewicht des Kupfers an Eisen enthält, zur Trockne zu destilliren, wo alles Arsen in das Destillat übergeht. Eisenchlorid selbst wird bei wiederholtem Verdampfen mit Salzsäure ganz arsenfrei.

G. C. Wittstein (2) bestätigt die Angabe von H. Rose (3), daß die arsens. Ammoniak-Magnesia bei anfänglich vorsichtigem, dann bis fast zum Glühen des Tiegels verstärktem Erhitzen den ganzen Wasser- und Ammoniakgehalt verliert und in arsens. Magnesia,  $2\text{MgO}$ ,  $\text{AsO}_5$ , übergeht. Er empfiehlt diese Behandlung des Niederschlags als schnellste und sicherste Bestimmungsweise des Arsens.

Antimon.

F. Kefslor (4) hat die früher (5) von Ihm beschriebenen Methoden zur Bestimmung des Antimonoxydes und der arsenigen Säure, welche auf der Anwendung von Chromsäure und Eisenoxydulsalzen in saurer Lösung beruhen, durch neue umfassende Untersuchungen gegen die Einwände sicher gestellt, welche in Bezug auf die Genauigkeit derselben erhoben waren (6). Wir können hier nur die folgenden Sätze mittheilen, in welchen Derselbe die Ergebnisse Seiner auf die Einwirkung der genannten Substanzen, wie auf das Verhalten der Uebermangansäure zu

(1) Chem. Soc. J. [2] I, 247; Chem. News VIII, 27; J. pr. Chem. XCI, 48; Chem. Centr. 1863, 960; Zeitschr. anal. Chem. II, 388. — (2) Zeitschr. anal. Chem. II, 19; Chem. Centr. 1863, 1040. — (3) In der im Jahresber. f. 1862, 594 citirten Abhandl. — (4) Pogg. Ann. CXVIII, 17; im Ausz. Chem. Centr. 1863, 443; Zeitschr. anal. Chem. II, 383; Bull. soc. chim. VI, 22. Kefslor's Abhandl. hat Lenssen zu Bemerkungen veranlaßt (Zeitschr. anal. Chem. II, 169), welche von Kefslor erwidert wurden (Zeitschr. anal. Chem. II, 260). — (5) Jahresber. f. 1855, 765. — (6) Vgl. Jahresber. f. 1859, 655; Mohr's Lehrbuch der chem.-analyt. Titrimethode (1. Aufl.), 371; Fresenius' Anleitung zur quantitativen chem. Analyse (4. Aufl.) 264, 273, 768.

Antimon.

Eisenoxydul, arseniger Säure und Antimonoxyd beständigen Versuche zusammenfasst. — 1. Eisenoxydul und Chromsäure zersetzen sich in schwefels. wie in salzs. Lösung und bei den verschiedensten Verdünnungen in constantem Verhältniss. — 2. Arsenige Säure wird durch Chromsäure in schwefels. oder salzs. Lösung bei genügendem Säuregehalte (die vorhandene freie Salzsäure von 1,12 spec. Gew. muß z. B. mindestens  $\frac{1}{6}$  des Flüssigkeitsvolums betragen) durch einen kleinen Ueberschuß von Chromsäure, welcher durch Eisenoxydulsalz zurückzutitriren ist, in kurzer Zeit ( $\frac{1}{2}$  Minute) vollständig oxydirt. Bei großer Verdünnung ist längere Einwirkung oder ein größerer Ueberschuß von Chromsäure nöthig. — 3. Ebenso verhält sich Antimonoxyd; nur oxydirt es sich schneller in concentrirter, langsamer in verdünnter Lösung. Die Resultate werden am sichersten, wenn die Flüssigkeit etwa gleiche Volume Salzsäure und Wasser enthält. — 4. Arsenige Säure und Antimonoxyd werden in salzs. Lösung nicht merklich durch den Sauerstoff der Luft oxydirt. — 5. Eisenoxydul und Uebermangansäure zersetzen sich nur in schwefelsaurer Lösung in constantem, von der Verdünnung wenig abhängigem Verhältniss; in salzs. Lösung findet eine durch Zusatz schwefels. Salze nur theilweise zu beseitigende, mit der Verdünnung wechselnde Einwirkung zwischen Salzsäure und Uebermangansäure statt (1). — 6. Arsenige Säure wird durch Uebermangansäure vollständiger und schneller als durch Chromsäure oxydirt, wobei die Uebermangansäure theilweise und zwar in Mengen, welche von der Concentration der Lösung und anderen Einflüssen abhängen, in Manganoxyd übergeht, weshalb sich die Reaction nicht zur volumetrischen Bestimmung des Arsens eignet; bei Gegenwart von freier Schwefelsäure ist die Bestimmung jedoch durch doppeltes Zurücktittiren mit Eisenoxydulsalz und Uebermangansäure

(1) Vgl. Jahresber. f. 1862, 602.

Antimon.

ausführbar. — 7. Antimonoxyd und Uebermangansäure setzen sich in salzs. Lösung vollständig zu Antimonsäure und Manganoxydul um, wenn die Flüssigkeit auf 5 Vol. Wasser mindestens 1 bis 2 Vol. Salzsäure enthält. — 8. Gegenwart von erheblichen Mengen von Weinsäure stört alle diese Vorgänge, besonders die Umsetzung zwischen Chromsäure und Eisenoxydul (vgl. S. 124); der geringe Gehalt an Weinsäure, wie er sich im Brechweinstein und analogen Salzen findet, bleibt jedoch auf die Oxydation des Antimonoxydes durch Uebermangansäure in genügend saurer Lösung ohne Einfluß.

Zur volumetrischen Bestimmung des Antimons giebt Guyard (1) das nachstehende Verfahren an, welches darauf beruht, daß das von allen fremden Metallen befreite Antimonoxyd in verdünnter, sehr saurer Lösung durch Uebermangans. Kali in Antimonsäure übergeführt wird. Man bringt 1 bis 1½ Grm. der zu prüfenden Antimonverbindung in Lösung, übersättigt mit Ammoniak und gelbem Schwefelammonium und löst das aus dem Filtrat durch verdünnte Salzsäure abgeschiedene Schwefelantimon in concentrirter Salzsäure. Die mit etwas Weinsäure versetzte Lösung wird filtrirt, nach der Entfernung des Schwefelwasserstoffs auf etwa 1 Liter verdünnt und dann mit einer Lösung von Uebermangans. Kali bis zum Auftreten der rothen Färbung titirt. Der Werth dieser Lösung ist vorher mit reinem Schwefelantimon oder besser Brechweinstein in der Art festzustellen, daß etwa 30 CC. 1 Grm. Antimon entsprechen. (Vgl. hiermit auch die vorstehenden Angaben von Kessler.)

Brechweinstein.

C. Claus (2) benutzt das Eisenchlorid als Reagens auf Brechweinstein, sofern ein Tropfen desselben in einer sehr verdünnten Brechweinsteinlösung einen citrongelben,

(1) In der S. 679 angef. Abhandl. — (2) Russ. Zeitschr. Pharm. I, 301; Zeitschr. anal. Chem. II, 441.

im Ueberschuß das Fällungsmittel löslichen Niederschlag erzeugt. In concentrirter Lösung bewirkt Eisenchlorid nur eine gelbe Färbung, keine Fällung.

Zur volumetrischen Bestimmung des Bleis empfiehlt H. Schwarz (1) die Ausfällung mit einer Lösung von zweifach-chroms. Kali, welche im Liter 14,730 Grm. Salz enthält und von der jeder CC. 0,0207 Grm. Blei entspricht. Das Ende der Fällung wird durch eine Tüpfeloperation mittelst salpeters. Silber erkannt. Man neutralisirt die salpeters. Lösung des Bleis nahezu mit Ammoniak oder kohlens. Natron, setzt einen Ueberschuß von essigs. Natron zu und läßt dann aus der Bürette die Lösung des chroms. Salzes zufließen, bis der Niederschlag sich rasch absetzen beginnt. Von diesem Zeitpunkt an wird unter Umrühren jedesmal nur 2 bis 3 Tropfen chroms. Kali zugefügt, indem man nach jedem Zusatz einen Tropfen der überstehenden geklärten Flüssigkeit auf einer Porcellanfläche mit einem Tropfen einer neutralen Silberlösung in Berührung bringt, wo bei einem kleinen Ueberschuß an chroms. Kali sofort eine deutliche rothe Färbung entsteht. Für diesen Ueberschuß wird von dem verbrauchten chroms. Kali 0,1 CC. abgezogen: Nimmt die Flüssigkeit vor dem Eintreten der Silberreaction eine gelbliche Färbung an, so fehlt es an essigs. Natron. In diesem Falle hat man etwas mehr von diesem Salz und außerdem noch 1 CC. einer Lösung von salpeters. Blei zuzusetzen, welche in 1 CC. 0,0207 Grm. Blei enthält. Nach Beendigung der Operation ist für diesen Bleizusatz das entsprechende Vol. (1 CC.) von dem verbrauchten chroms. Kali in Abzug zu bringen. Von fremden Metallen bietet nur die Anwesenheit des Wismuths noch zu beseitigende Schwierigkeiten. Kupfer, Cadmium, Zink, Eisen, Kobalt u. s. w. stören die Bestimmung nicht; Eisenoxydul ist vorher in Oxyd überzuführen:

Blei.  
(Schwefel-  
säure, Phos-  
phorsäure.)

(1) Dingl. pol. J. CLXIX, 284; im Ausz. Zeitschr. anal. Chem. II, 378, 392; Chem. News VIII, 207.

Blei.  
(Schwefel-  
säure, Phos-  
phorsäure.)

Bei Bleisalzen, welche (wie phosphors. oder arsens. Blei) nicht in Essigsäure löslich sind, ist das Verfahren nicht anwendbar. — Schwarz gründet ferner auf vorstehende Bleibestimmung eine Methode zur volumetrischen Ermittlung der Schwefelsäure und der Phosphorsäure. Zur Bestimmung der *Schwefelsäure* ist, außer der oben erwähnten  $\frac{1}{10}$  normalen Lösung von chroms. Kali, eine dieser gleichwerthige  $\frac{2}{10}$  normale Lösung von salpeters. Blei (33,1 Grm. im Liter enthaltend) erforderlich. Die Lösung des schwefels. Salzes wird mit so viel der Bleilösung versetzt, daß noch etwas Blei ungefällt bleibt, sodann das niedergefallene schwefels. Blei abfiltrirt, ausgewaschen und der Rest des Bleis im Filtrat nach Zusatz von essigs. Natron in der oben beschriebenen Weise ermittelt. Da das schwefels. Blei sich leicht absetzt, so kann man auch das Gemisch des schwefels. Salzes und der Bleilösung in einem graduirten Gefäß auf ein bestimmtes Volum bringen und von der geklärten Flüssigkeit einen aliquoten Theil zur Bestimmung des noch gelösten Bleis verwenden. Chlor-metalle sind vorher durch Verdampfen mit Salpetersäure zu zerstören. Salze, welche (wie salpeters. oder essigs. Ammoniak) die Löslichkeit des schwefels. Bleis in Wasser erhöhen, bedingen eine Ungenauigkeit der Methode und eben so verliert dieselbe bei Anwesenheit von Phosphorsäure oder Arsensäure ihre Einfachheit. — Zur Bestimmung der *Phosphorsäure* sind dieselben Lösungen verwendbar. Phosphors. Alkalien werden unmittelbar, phosphors. alkalische Erden nach dem Auflösen in wenig Salpetersäure mit einem Ueberschuß der Bleilösung und dann mit überschüssigem essigs. Natron versetzt. Der flockige Niederschlag von phosphors. Blei,  $3\text{PbO}, \text{PO}_5$ , wird nach dem Absitzen abfiltrirt, ausgewaschen und im Filtrat der Rest des Bleis wie bei der Schwefelsäure bestimmt. Für jeden CC. der  $\frac{2}{10}$  normalen Bleilösung bringt man 0,004733 ( $\frac{2}{3}$  von 0,0071) Grm. Phosphorsäure in Rechnung. Bei Anwesenheit von Eisenoxyd oder Thonerde fallen diese

Basen auf Zusatz von essigs. Natron als phosphors. Salze nieder; sie sind abzufiltriren und im Filtrat die Hauptmasse der Phosphorsäure zu bestimmen. Schwefelsaure Magnesia oder -Kalk sind vorher in der Siedehitze mit kohlen. Natron zu zersetzen; in dem ausgewaschenen Niederschlag wird nach der Lösung in Salpetersäure oder Essigsäure die Phosphorsäure, im Filtrat die Schwefelsäure bestimmt. Die Bestimmung der Phosphorsäure im Harn wird nur dann hinlänglich genau, wenn dieselbe vorher durch Chlorecalcium und kohlen. Natron ausgefällt wird. — Fr. Mohr (1) wendet zur Fällung der Phosphorsäure nach dem vorstehend beschriebenen Verfahren eine  $\frac{8}{10}$  Lösung von salpeters. Blei (im Liter 46,671 Grm. Salz enthaltend; 1 CC. = 0,00714  $\text{PO}_5$ ) und eine gleichwerthige von chroms. Kali (im Liter 22,188 Grm. enthaltend) an. Er macht darauf aufmerksam, daß die Silberlösung als Indicator für Chromsäure nur in neutralen Flüssigkeiten aber nicht mehr bei Anwesenheit von freier Säure (selbst Essigsäure) sehr empfindlich ist. Die Methode gebe nur mit phosphors. Alkalien genaue Resultate, weniger mit phosphors. Erden, zu deren Lösung ein Uebermaß von Essigsäure erforderlich ist.

Wtl.  
(Schwefel-  
säure, Phos-  
phorsäure.)

W. B. Herapath (2) giebt an, daß ein Thalliumgehalt des Wismuths sich im Dunkeln an der grünen Wasserstoffflamme, sowie an einem röthlichbraunen Absatz erkennen lasse, welchen das thalliumhaltige Wasserstoffgas in einer glühenden Glasröhre liefere. W. Crookes (3) (welcher, wie schon S. 246 erwähnt, das Vorkommen des Thalliums im Wismuth bestätigt) bezweifelt die Existenz eines Thalliumwasserstoffs, sofern das Thallium durch Zink vollkommen gefällt werde und auch beim Auflösen von Legirungen beider sich mit Wasserstoff nicht verbinde.

Thallium.

(1) Zeitschr. anal. Chem. II, 253. — (2) In der S. 236 angef. Abhandl. — (3) Chem. News VII, 109, 133, 145, 194, 218; Chem. Centr. 1863, 593.

**Thallium.**

Dagegen werde rothglühendes Thallium durch einen Wasserstoffstrom mechanisch fortgerissen und ertheile dem letzteren die Eigenschaft, mit glänzender grüner Flamme zu brennen und an kalten Flächen ein braunes Pulver oder einen Spiegel abzusetzen. Dieser Spiegel färbe sich mit Schwefelammonium nur dunkler, mit Joddämpfen bleibend gelb und löse sich leicht in wässrigem Chlorkalk. In einer stark erhitzten Glasröhre setze das thalliumhaltige Wasserstoffgas nichts an der Glaswand ab. Zur Nachweisung des Thalliums im Wismuth empfiehlt Crookes, die verdünnte Lösung mit einem geringen Ueberschuss an kohlen. Natron und mit etwas reinem Cyankalium zu versetzen und nach gelindem Erwärmen zu filtriren. Enthielt das Wismuth nur  $\frac{1}{100000}$  Thallium, so entsteht auf Zusatz einiger Tropfen Schwefelammonium in dem Filtrat dunkelbraunes Schwefelthallium, das sich nach und nach flockig zusammenballt und mittelst des Spectralapparats näher zu prüfen ist. Dem kohlen. Wismuth kann das Thallium durch Digestion mit Cyankalium (weniger vollständig mit kohlen. Natron) leicht entzogen werden. — Zur Trennung des Thalliums vom Kupfer versetzt Crookes die saure Lösung beider mit einem Ueberschuss an Ammoniak und dann (ohne etwa ausgeschiedenes braunes Thalliumoxyd abzufiltriren) mit Cyankalium bis zur Entfärbung. Aus der einige Zeit erwärmten klaren Flüssigkeit wird nun durch einige Tropfen Schwefelammonium das Thallium als Schwefelmetall abgeschieden. Oder man vermischt die Lösung mit einem Ueberschuss an schwefliger Säure und Jodkalium und behandelt den ausgewaschenen Niederschlag bei Luftzutritt mit Ammoniak, wo nur gelbes Jodthallium ungelöst bleibt. — Neben Cadmium erkennt man das Thallium an der Fällung von (mittelst des Spectroscops zu prüfenden) chroms. Thalliumoxyd, wenn man die mit etwas chroms. Kali versetzte und mit Ammoniak übersättigte Lösung zum Sieden erhitzt. — Zur Trennung von Eisen wird die Lösung der Schwefelmetalle mit schwefliger

Säure erwärmt und das Thallium mittelst Jodkalium gefällt. Die käufliche Salzsäure enthält öfters etwas Thallium, welches sich leicht nachweisen läßt, indem man eine grössere Menge mit Ammoniak übersättigt, nach Zusatz von etwas Schwefelammonium erwärmt und das ausgeschiedene Schwefelmetall mittelst des Spectroscops untersucht.

Thallium.

Nach E. Willm (1) kann das Thallium ähnlich wie das Eisen mittelst übermangans. Kali volumetrisch bestimmt werden. Es muß hierzu als Chlorür oder neben freier Salzsäure als Oxydsalz vorhanden sein und die Lösung darf in 500 CC. nicht mehr als 1 Grm. Metall enthalten; auch das übermangans. Kali ist verdünnter anzuwenden, als zur Eisenbestimmung. Die Titrirung des übermangans. Kali's läßt sich mit reinem Eisen, mit Thallium oder mit einem Thalliumsalz (dem Alaun z. B.) ausführen. 4 Aeq. Eisen (112 Th.) entsprechen hierbei 1 Aeq. Thallium (204 Th.), sofern das Thalliumchlorür,  $\text{TlCl}$ , bei der Oxydation in das Trichlorid,  $\text{TlCl}_3$ , übergeht und 1 Aeq. Thallium demnach dieselbe Sauerstoffmenge aufnimmt, wie 4 Aeq. Eisen. Man vermischt die wie angegeben verdünnte Lösung des Thalliumoxydsalzes mit einigen Tropfen Salzsäure und einigen Tropfen schwefliger Säure, erhitzt zum Sieden bis zum Verjagen der letzteren und setzt dann das übermangans. Kali zu, nachdem die Flüssigkeit etwas erkaltet ist.

Das von Th. J. Herapath (2) angegebene colorimetrische Verfahren zur Bestimmung des Eisens (auf der Färbung der Eisenoxydsalze durch Schwefelcyankalium beruhend) ist von J. Davies (3) nochmals als neu beschrieben worden.

Eisen.

(1) Bull. soc. chim. V, 352; J. pharm. [3] XLIV, 283; Zeitschr. Chem. Pharm. 1863, 479; Chem. Centr 1864, 405; Zeitschr. anal. Chem. II, 370. — (2) Jahresber. f. 1852, 736. — (3) Chem. News VIII, 163; Chem. Centr. 1864, 288.



Eisen.

Fr. Mohr (1) hat die früher (2) beschriebene Methode zur volumetrischen Bestimmung des Eisenoxys mittelst Jodkalium, Stärkelösung und unterschweflgs. Natron in der Art abgeändert, daß Er die das Eisen nur als Oxyd enthaltende Lösung in einem verschlossenen Gefäße mit einem Ueberschuß von Jodkalium erwärmt und erst nach völligem Erkalten das abgeschiedene Jod unter Zusatz von Stärkelösung durch eine titrirte Lösung von unterschweflgs. Natron ausmifst. Die Titerstellung des unterschweflgs. Natrons geschieht am zweckmäßigsten mittelst zweifach-chroms. Kali, indem man 20 CC. einer (im Liter 4,919 Grm. enthaltenden) Lösung des Salzes in einer verschlossenen Flasche mit Salzsäure und Jodkalium erwärmt und das frei gewordene Jod durch das (auf das gleiche Vol. zu bringende) unterschweflgs. Natron bestimmt.

Roheisen  
und Stahl.

G. Lippert (3) hat das von Ihm bei der Analyse von Roheisen eingehaltene Verfahren ausführlich beschrieben. Dasselbe ist eine zweckmäßige Combination im Wesentlichen bekannter Bestimmungsmethoden und nicht in kürzerem Auszug wiederzugeben, weshalb wir auf die Abhandlung verweisen.

V. Eggertz (4) gründet ein Verfahren zur Bestimmung des gebundenen Kohlenstoffs im Stahl und Roheisen auf eine von Ihm gemachte Beobachtung, wonach beim Behandeln dieser Eisensorten mit Jod und Wasser ein Rückstand bleibt, welcher nach dem Trocknen bei 100° annähernd folgende Zusammensetzung habe :

Kohlenstoff	Jod	Wasser	Stickstoff	Schwefel	Summe
59,69	16,07	22,50	0,13	0,23	98,62.

Zur Ausführung des Verfahrens übergießt man 1 Grm.

(1) Zeitschr. anal. Chem. II, 243; Chem. Centr. 1864, 476. — (2) Jahresber. f. 1859, 686. — (3) Zeitschr. anal. Chem. II, 39; Chem. Centr. 1863, 1061. — (4) Dingl. pol. J. CLXX, 350; Zeitschr. anal. Chem. II, 433; Chem. Centr. 1864, 494; Chem. News VII, 254; Bull. soc. chim. VI, 226.

des fein zertheilten Eisens mit 5 Grm. Jod und 5 CC. Wasser und sammelt nach 20stündigem Stehen in Eiswasser den ungelöst gebliebenen Theil auf einem gewogenen Filter. Er wird zuerst mit heißem Wasser, dann nach 12stündiger Einwirkung der Luft mit heißer Salzsäure, zuletzt nochmals mit Wasser ausgewaschen, bei 95 bis 100° getrocknet und gewogen. Durch Verbrennen bestimmt man nun die Kieselerde und erfährt somit aus der Differenz die Menge der obigen, im Durchschnitt 60 pC. Kohlenstoff enthaltenden Verbindung sammt der des Graphits. Letzteren ermittelt man durch den Gewichtsverlust, den der beim Auflösen einer anderen Eisenprobe in siedender Salzsäure bleibende Rückstand durch Glühen erleidet. Ein zweites von Eggertz angegebenes (colorimetrisches) Verfahren beruht darauf, daß sich Gufseisen oder Stahl in Salpetersäure mit um so dunklerer Farbe lösen, je mehr gebundenen Kohlenstoff sie enthalten. Man löst 0,1 Grm. des Eisens in der Wärme in Salpetersäure von 1,2 spec. Gew. und vergleicht die braune Farbe der Lösung bei gleicher Verdünnung mit der einer Lösung von Gufstahl von bekanntem Gehalt an Kohlenstoff.

Um bei Löthrohrversuchen deutlichere Beschläge zu erhalten, wendet Fr. Stolba (1) reines (zinnfreies) Schwefel-  
Schwefeleisen  
als Löthrohr-  
reagens.  
eisen an, das auf Kohle mit etwa dem gleichen Vol. der Probe zusammengeschmolzen wird.

L. Thompson (2) gründet eine Methode der Tren-  
Kobalt und  
Nickel.  
nung von Kobalt und Nickel auf die von Ihm beobachtete Thatsache, daß aus einer neutralen Lösung der Chlortüre beider Metalle (welche frei von Arsen, Antimon, Phosphorsäure, Magnesia, Thonerde, Kieselsäure und organischen Stoffen ist) bei Gegenwart eines großen Ueberschusses

(1) J. pr. Chem. XC, 461; Chem. Centr. 1864, 574. — (2) Aus dem Lond. Journ. of arts 1868, 65 durch Polytechn. Centr. 1868, 1228 in Chem. Centr. 1868, 955; Russ. Zeitschr. Pharm. II, 448; Dingl. pol. J. CLXX, 206; Rép. chim. appliquée V, 474.

von Chlorcalcium und Salmiak durch ebenfalls überschüssiges anderhalb-kohlens. Ammoniak in der Siedehitze nur kohlens. Kobaltoxyd (neben kohlens. Kalk) ausgefällt werde, während das Filtrat alles Nickel enthalte. Cl. Winkler (1) überzeugte sich indessen, daß dieses Verfahren, welches Thompson für genauer als die bis jetzt bekannten Trennungsmethoden hält, höchstens für qualitative Zwecke verwertbar ist und daß bei Anwesenheit einer größeren Menge Nickel der Niederschlag auch viel von diesem Metall enthält.

Uran.

Guyard (2) theilt zur volumetrischen Bestimmung des Uranoxyds nachstehendes Verfahren mit, welches darauf beruht, daß saures phosphora. Manganoxyd in sauren Auflösungen von essigs. Uranoxyd-Ammoniak einen Niederschlag erzeugt, der erst nach vollendeter Fällung seine gelblichweiße Farbe in gelbliches Rosenroth (durch Bildung von basisch-phosphora. Manganoxyd) umändert. Man löst 1 bis  $1\frac{1}{2}$  Grm. der Uranverbindung in verdünnter Salpetersäure oder in Königswasser, übersättigt die Lösung mit kohlens. Ammoniak und verwandelt dann dieselbe unter Verdünnung auf ein Liter in saures essigs. Uranoxyd-Ammoniak. Bei Anwesenheit von Phosphor- oder Arsensäure ist das Uran vorher mit Schwefelammonium zu fällen. Die normale Lösung des phosphora. Manganoxyds wird dargestellt durch starkes Erhitzen von syrupartiger Phosphorsäure mit fein vertheiltem Manganoxyd bis zum Eintreten einer dunkelblauen Farbe, Verdünnen bis zu dem Punkt, daß 30 CC. etwa 1 Grm. Uran entsprechen und Titriren mit reinem Uranoxydul oder Uranoxyd. — Guyard giebt noch an, daß bei der Reduction von Uranoxydsalzen durch metallisches Zink außer Uranoxydul zwei weitere niedrigere Oxydationsstufen entstünden, von denen

(1) J. pr. Chem. XCI, 109; Dingl. pol. J. CLXXII, 228; Chem. Centr. 1864, 639; Bull. soc. chim. VI, 459. — (2) In der S. 679 angef. Abhandl.

die eine,  $U_2O_3$ , hellgrüne Lösungen und ein ebenso gefärbtes Hydrat bilde; die Lösung der zweiten,  $U_2O_5$ , sei hyacinth-roth, das Hydrat aber ebenfalls hellgrün. Aus einer Mischung von salpeters. Uranoxyd und -Silberoxyd wird durch Kali ein schmutziggraues Gemenge beider Oxyde gefällt; bringt man aber frischgefälltes Silberoxyd in eine Lösung von salpeters. Uranoxyd, so bildet sich eine unlösliche orangerothe Verbindung von der Formel  $AgO, 2U_2O_5$ . Erhitzt man eine Lösung von salpeters. Silberoxyd mit Uranoxyd oder besser mit Uranoxyd-Alkali, so entsteht eine der Formel  $AgO, 2U_2O_5$  entsprechende Verbindung von Silberoxyd mit einer höheren Oxydationsstufe des Urans, der Uransäure.

C. Künzel (1) hat ein Verfahren zur volumetrischen Bestimmung von Kupfer, Zink und Nickel beschrieben, welches davon ausgeht, daß frisch gefälltes Schwefelzink sich (unter Ausfällung von Schwefelkupfer) in einer nur  $\frac{1}{1000}$  Metall enthaltenden ammoniakalischen Kupferlösung bräunt, daß Schwefelzink wie Schwefelnickel in heißer ammoniakalischer Kupferlösung sich sogleich zersetzen und daß eine nur  $\frac{1}{20000}$  Schwefelnatrium enthaltende Lösung noch deutlich auf Nitroprussidnatrium oder ammoniakalische Silberlösung reagiert. Die erforderliche Schwefelnatriumlösung wird durch Uebersättigen von kohlensäurefreiem Aetznatron mit Schwefelwasserstoff, Verjagen des Ueberschusses an letzterem durch Erhitzen und Verdünnen bis zu dem Punkte bereitet, daß 1 CC. derselben etwa 0,01 Grm. Kupfer oder Nickel entspricht. Zur Titrirung dieser Lösung für Kupfer wird eine verdünnte ammoniakalische Kupferlösung von bekanntem Gehalt in der Siedehitze mit der Schwefelnatriumlösung versetzt, bis feuchtes Schwefelzink von einem Tropfen der Flüssigkeit nicht mehr ge-

Kupfer.  
(Nickel,  
Zink.)

(1) J. pr. Chem. LXXXVIII, 486; Dingl. pol. J. CLXX, 204; Chem. Centr. 1868, 748; Zeitschr. anal. Chem. II, 878; Russ. Zeitschr. Pharm. II, 441; Chem. News VIII, 88.

Kupfer.  
(Nickel,  
Zink.)

bräunt wird (1). Für Nickel titirt man die Schwefelnatriumlösung, indem man einer ammoniakalischen Nickelösung so viel derselben zusetzt, bis ein von Filtrirpapier aufgesogener, klarer Tropfen der Flüssigkeit mit Nitroprussidnatrium sich röthet oder mit ammoniakalischer Silberlösung sich bräunt. Bei der in analoger Weise vorzunehmenden Feststellung auf Zink dient als Indicator (statt der ammoniakalischen Silberlösung) eine Lösung von Nickelchlortür. Zur Bestimmung von Kupfer und Nickel erhitzt man die eisenfreie und mit Ammoniak übersättigte Lösung der Erzprobe zum Sieden und tröpfelt so lange Schwefelnatrium zu, bis die Flüssigkeit nicht mehr auf Schwefelzink reagirt. Aus dem verbrauchten Volum berechnet sich das Kupfer. Durch weiteren Zusatz von Schwefelnatrium, bis zur Reaction der Flüssigkeit auf ammoniakalische Silberlösung, erfährt man das Nickel. In derselben Weise verfährt man mit einer Kupfer und Zink enthaltenden Lösung, nur dafs für letzteres als Indicator Chlornickel benutzt wird.

E. Millon und Commaille (2) empfehlen zur Bestimmung des Kupfers, das mit Kali gefällte und mit heifsem Wasser gewaschene Oxyd, nach dem Einäschern des Filters, in einem Platinschiffchen mit Wasserstoff zu reduciren und das Metall zu wägen.

Zur Nachweisung des Kupfers auf trockenem Wege neben viel Alkalisalzen erhitzt Fr. Stolba (3) die mit  $\frac{1}{3}$  Salmiak gemengte und mit Salzsäure befeuchtete Probe

(1) Zur Darstellung des für obige Zwecke erforderlichen Schwefelzinks erhitzt man eine ammoniakalische Zinklösung mit etwas Schwefelzink (zur Entfernung von Blei) und vermischt dann das Filtrat mit einer zur vollständigen Fällung des Zinks ungenügenden Menge von Schwefelnatrium. — (2) Compt. rend. LVII, 145; J. pharm. [3] XLIV, 189; Bull. soc. chim. V, 552; Dingl. pol. J. CLXIX, 361; Zeitschr. anal. Chem. II, 375; Chem. News VIII, 100. — (3) J. pr. Chem. XC, 460; Chem. Centr. 1864, 640; J. pharm. [3] XLV, 551.

auf dem knäuelartig zusammengerollten Ende eines dünnen Eisendrahts im äußersten Saum einer Spiritusflamme, wo die azurblaue Färbung der letzteren noch bei einem Gemenge eintritt, welches auf 3000 Th. Kochsalz 1 Th. Kupfer enthält.

R. Fresenius (1) verfährt zur Nachweisung und Quecksilber. Bestimmung der das käufliche Quecksilber verunreinigenden Metalle in folgender Weise: Die in der Wärme bereitete Lösung von 100 Grm. des Metalls in der überschüssigen Salpetersäure wird (nach dem Abfiltriren von etwa ausgeschiedenem Zinnoxid, Antimonoxid oder Gold) mit 56 Grm. Schwefelsäure (verdünnt mit 120 Grm. Wasser) zur Trockne verdampft und die salpetersäurefreie, in Wasser vertheilte Salzmasse, nach dem Uebersättigen mit Ammoniak, mit einem Ueberschuß von gelbem Schwefelammonium 24 Stunden lang in gelinder Wärme digerirt. Man filtrirt nun ab, übersättigt das Filtrat mit Salzsäure und behandelt den nach mehrtägigem Stehen abgeschiedenen, zum großen Theil aus Schwefel bestehenden Niederschlag (nach dem Abfiltriren und Trocknen) mit Schwefelkohlenstoff. Bleibt ein Rückstand, so ist dieser nach bekannten Methoden auf Zinn, Antimon und Arsen zu untersuchen, nachdem er durch nochmalige Behandlung mit etwas Schwefelammonium von einem kleinen Gehalt an Schwefelquecksilber und Schwefelkupfer befreit ist. Die Hauptmasse des (mit schwefelammoniumhaltigem Wasser ausgewaschenen) Schwefelquecksilbers wird mit 50 CC. reiner Salpetersäure, 1 Grm. salpeters. Ammoniak und wenig Wasser zum Sieden erhitzt und das Filtrat durch Verdampfen mit Schwefelsäure, Vermischen mit Alkohol u. s. w. auf einen Gehalt an Blei, Silber, Wismuth, Kupfer, Cadmium, Zink und Eisen geprüft.

(1) Zeitschr. anal. Chem. II, 348; im Auss. Chem. Centr. 1864, 495.

**Quecksilber.**

Jodquecksilber läßt sich nach H. Rose (1) zur Bestimmung des Metalls leicht und vollkommen durch Erhitzen mit Cyankalium zerlegen. Das mit 8 bis 10 Th. einer Mischung von 1 Th. Cyankalium und 2 Th. Kalk gemengte Quecksilberjodid wird in einer am hinteren Ende etwas Magnesit enthaltenden, vorn gebogenen und ausgezogenen Röhre erhitzt und das Quecksilber unter Wasser aufgefangen. Auch andere Quecksilberverbindungen können in dieser Weise genau analysirt werden. Durch Digestion von Quecksilberjodid mit überschüssigem salpeters. Silber, wie sie von Carius (2) empfohlen ist, erhält man nicht die richtige Menge Jodsilber, weil dasselbe, wie auch das Quecksilberjodid, in salpeters. Quecksilberoxyd etwas löslich ist. Quecksilberjodid wird durch Zinnchlorür nur langsam (und um so unvollständiger je saurer die Lösung) zu Metall reducirt; auch Jodkalium verhindert die Reduction. Durch metallisches Zink kann aber das Quecksilberjodid vollständig zersetzt werden.

J. Personne (3) gründet auf das, ursprünglich von Marozeau (4) zur Prüfung des Jodkaliums benutzte, später von J. Otto (5) und von Fr. Mohr (6) bezüglich seiner Anwendbarkeit näher untersuchte Verhalten des Jodkaliums zum Quecksilberchlorid, ein Verfahren zur volumetrischen Bestimmung des Quecksilbers. Es sind dazu zwei Lösungen erforderlich, welche bei gleichem Volum die eine 1 Aeq. Quecksilberchlorid, die andere 2 Aeq. Jodkalium enthalten. Gießt man, wie dies bei der Methode

(1) Pogg. Ann. CXVIII, 165; Zeitschr. anal. Chem. II, 1; im Ausz. Chem. Centr. 1868, 507; Bull. soc. chim. VI, 25; Chem. News IX, 97. — (2) In der im Jahresber. f. 1860, 668 erwähnten Abhandl. — (3) Compt. rend. LVI, 951; J. pharm. [8] XLIII, 477; Bull. soc. chim. V, 274; Chem. News VIII, 112; Dingl. pol. J. CLXIX, 202; Zeitschr. Chem. Pharm. 1863, 381; Chem. Centr. 1863, 963; Zeitschr. anal. Chem. II, 381. — (4) Berzelius' Jahresber. XIII, 126. — (5) Ausführl. Lehrb. der Chem. (8. Aufl.) II [2], 110. — (6) Lehrb. der Titrimethode (2. Aufl.), 386.

nothwendig ist, die Quecksilberlösung in die des Jodkaliums, Quecksilber. so löst sich das entstehende Quecksilberjodid so lange wieder auf, bis ein dem der Jodkaliumlösung gleiches Vol. Quecksilberchlorid zugefügt ist:  $\text{HgCl} + 2\text{KJ} = \text{HgJ}, \text{KJ} + \text{KCl}$ . Die kleinste Menge überschüssigen Quecksilberchlorids erzeugt einen bleibenden rothen Niederschlag oder wenigstens eine rosenrothe Färbung. Die Jodkaliumlösung enthält 33,2 Grm. Salz im Liter; 10 CC. entsprechen 0,1 Grm. Quecksilber. Die Quecksilberlösung enthält 13,55 Grm. Quecksilberchlorid und 30 Grm. Chlornatrium im Liter; 10 CC. entsprechen ebenfalls 0,1 Grm. Quecksilber. Man kann auch beide Lösungen ohne Beeinträchtigung der Genauigkeit auf das 10fache verdünnen. Das Quecksilber muß bei dieser Bestimmung als neutrales Chlorid vorhanden sein und andere Quecksilberpräparate sind demnach (am besten durch Chlor bei Gegenwart von ätzendem Alkali) in diese Form überzuführen.

C. Claus (1) empfiehlt, wie früher schon W. Gibbs (2), Ruthen- und Rhodiumsalze als Reagentien. das Rutheniumsесquichlorür,  $\text{Ru}_2\text{Cl}_3$ , als Reagens auf salpetrigs. Salze. Das Ruthen bildet (wie auch Rhodium, Iridium, Eisen und Kobalt) mit salpetrigs. Alkalien schwerlösliche Doppelsalze von der Formel  $3(\text{MO}, \text{NO}_2) + \text{Ru}_2\text{O}_3, 3\text{NO}_2$ . Dieselben lösen sich leicht in einem Ueberschuß von salpetrigs. Salz und diese Lösung färbt sich auf Zusatz von etwas gelbem Schwefelammonium prachtvoll dunkelroth und später braun, ohne Fällung von Schwefelmetall. — Natrium-Rhodiumsесquichlorür,  $3\text{NaCl}, \text{Rh}_2\text{Cl}_3, 24\text{HO}$ , läßt sich als Reagens auf bors. Salze benutzen, sofern letztere beim Erhitzen damit einen gelben Niederschlag von Rhodiumsесquioxydul erzeugen, der alles Metall enthält. Dreibasisch-phosphors. Natron und kohlen. Alkalien verhalten sich ähnlich, aber es bleibt dann Rhodiumoxyd mit gelber Farbe in Lösung.

(1) Russ. Zeitschr. Pharm. I, 808. — (2) Jahresber. f. 1861, 828 und diesen Bericht S. 291.



Trocknen  
organischer  
Substanzen.

J. Gädicke (1) hat Versuche angestellt über die Verluste an fester Substanz, welche die Pflanzen beim langsamen Trocknen erleiden. Er fand, daß in allen Fällen beim langsamen Trocknen ein (zum Theil durch Fortdauer des Vegetationsprocesses verursachter) Verlust an Trockensubstanz stattfindet und daß somit die Pflanzen im getrockneten Zustande in ihrer festen Masse eine andere Zusammensetzung haben, als frisch. Wiederholtes Befechten, sowie Schimmelbildung, bedingen starke secundäre Verluste.

C. G. Reischauer (2) bewirkt das Trocknen organischer, leicht zusammenklebender Substanzen in der Art, daß Er dieselben auf einer Schale in ein verschließbares, mit Aether (oder auch Aetherdampf) gefülltes Gefäß bringt, auf dessen Boden die wasserentziehende Substanz (Chlorcalcium, Aetzkalk, entwässerter Kupfervitriol) sich befindet. Gummi, Stärkekleister, Diastase bilden, in dieser Weise entwässert, lockere weiße Massen. Pflanzentheile werden sehr spröde und zerbrechlich; thierische Substanzen behalten dagegen, wie dies schon Knapp (3) für die Lederhaut zeigte, ohne zusammenzukleben, ihre ursprüngliche Form und Beschaffenheit.

Elementar-  
analyse orga-  
nischer Ver-  
bindungen.

S. Cloëz (4) beschreibt ein Verfahren zur Analyse organischer Substanzen, welches sich von dem gebräuchlichen im Wesentlichen darin unterscheidet, daß das Verbrennungrohr nicht von Glas, sondern von Eisen ist. Das eiserne Rohr hat eine Länge von 1,15 Meter und einen Durchmesser von 0,020 bis 0,022 Meter; es wird durch Glühen und Einleiten von Wasserdampf im Innern seiner ganzen Länge nach mit einer Oxydschichte überzogen und so in den mit Kohlen oder Gas geheizten Ver-

(1) Pogg. Ann. CXVIII, 606. — (2) Dingl. pol. J. CLXX, 51. — (3) Jahresber. f. 1858, 666. — (4) Ann. ch. phys. [3] LXVIII, 394 (sammt Zeichnung des Apparats); Zeitschr. anal. Chem. II, 413.

brennungssofen gelegt, daß auf jeder Seite ein 0,2 Meter langes Stück des Rohrs hervorragt. In dem mittleren Theil liegt gekörntes, durch Kupferblech an seiner Stelle gehaltenes Kupferoxyd; in die beiden Enden werden halbcylindrische, mit einem Eisendraht zum Herausziehen versehene Rinnen von starkem Eisenblech geschoben. Die 0,20 Meter lange Rinne des vorderen Endes dient zur Aufnahme verschiedener Materien, je nach der Natur des zu analysirenden Körpers; bei stickstoffhaltigen Substanzen enthält sie metallisches Kupfer, bei chlor- oder schwefelhaltigen Mennige oder chroms. Blei, bei schwer verbrennlichen Kupferoxyd, in anderen Fällen bleibt sie ganz weg. Die hintere, 0,3 Meter lange Rinne wird zu  $\frac{3}{4}$  mit Kupferoxyd (oder chroms. Blei) gefüllt. Das so beschickte Rohr wird zum Glühen erhitzt, durch einen langsamen trockenen Luftstrom alle Feuchtigkeit ausgetrieben und das (in der Röhre selbst oder in einer besonderen Vorrichtung erkaltete) Kupferoxyd der hinteren Rinne in einer Blechkapsel mit der zu analysirenden Substanz rasch gemengt. Man verbindet nun das vordere Ende des Rohrs durch Korke mit den zur Aufnahme des Wassers und der Kohlensäure bestimmten Apparaten, bringt die Rinne mit der Substanz an ihren Platz und vollendet die Verbrennung wie gewöhnlich, indem man von Anfang bis zu Ende einen langsamen Luftstrom durch das Rohr leitet, der mittelst eines Systems von Schwefelsäure-, Chlorcalcium- und Kaliröhren von Wasser und Kohlensäure auf das Sorgfältigste befreit ist. Das Ende der Verbrennung wird durch Vergleichung der Zahl der ein- und austretenden Luftblasen erkannt. Derselbe Apparat, versehen mit einer geeigneten Vorrichtung zum Zuleiten von Kohlensäure, kann auch zur directen Bestimmung des Stickstoffs dienen. — Cloëz theilt eine Anzahl, nach diesem Verfahren ausgeführter Analysen mit, deren Resultate meist nicht mehr von der berechneten Zahl abweichen, als die anderer Analysen.

Elementar-  
analysen orga-  
nischer Ver-  
bindungen

Elementar-  
analyse orga-  
nischer Ver-  
bindungen.

Ch. Mène (1) substituirt bei der Analyse organischer Substanzen dem nach Seiner Ansicht viele Unbequemlichkeiten bietenden Kupferoxyd von Neuem das geschmolzene chlors. Kali, von welchem Er etwa 50 Grm. mit 1 Grm. der Substanz mengt und in ein Rohr bringt, welches (bei 1 MM. Dicke) 50 C. lang und 1 C. weit ist. Ob die in 20 Minuten beendigten Analysen zuverlässiger sind, als die nach dem allgemein gebräuchlichen Verfahren ausgeführt, ist nicht dargethan.

K. Kraut (2) empfiehlt bei der Analyse chlor-, brom- oder jodhaltiger organischer Substanzen mittelst Kupferoxyd und Sauerstoff, vor das metallische Kupfer ein etwa 5 Zoll langes aufgerolltes Silberblech zu legen, welches auch beim Ueberleiten von Sauerstoff alles Chlor zurückhält. Das Silberblech bedarf erst nach wiederholtem Gebrauch einer Reduction im Wasserstoffstrom.

Wanklyn und Frank (3) fanden, daß organische Substanzen beim Glühen im Wasserstoffstrom einen Theil des Sauerstoffs (wenn nicht allen) in der Form von Wasser entwickeln und daß sich hieran wenigstens qualitativ der Sauerstoffgehalt erkennen lasse.

Zur Analyse organischer Quecksilberverbindungen und auch anderer Quecksilbersalze empfehlen E. Frankland und B. F. Duppa (4) das nachstehende Verfahren: die Verbrennung wird mittelst Kupferoxyd, Luft und Sauerstoff in einem Rohr ausgeführt, welches an dem vorderen Ende an zwei Stellen ausgezogen, zur Aufnahme von Quecksilber und Wasser Uförmig gebogen und dann mit einer Schwefelsäureröhre und dem Kaliapparat verbunden ist. Nach der Verbrennung und während der Luftstrom

(1) Compt. rend. LVI, 446; Chem. News VII, 291; Zeitschr. Chem. Pharm. 1863, 215; Chem. Centr. 1863, 768; Zeitschr. anal. Chem. II, 228. — (2) Zeitschr. anal. Chem. II, 242; Chem. Centr. 1864, 495. — (3) Phil. Mag. [4] XXVI, 554. — (4) In der S. 470 angef. Abhandl.

die Röhre passiert, wird das in dem ausgezogenen Theil verdichtete Quecksilber durch Erhitzen in die URöhre getrieben, letztere dann abgeschmolzen, statt des Kaliparates mit einer zweiten Schwefelsäureröhre verbunden und das Wasser durch Bildung eines Vacuums mittelst der Luftpumpe in das erste Schwefelsäurerohr übergeführt. Die Trennung des Wassers vom Quecksilber durch einen Luftstrom bei gewöhnlicher Temperatur ist langwierig, ungenau und bei Anwendung von Wärme wird stets Quecksilber in das Schwefelsäurerohr übergetrieben.

Woods (1) wendet, wie vor Ihm schon mehrere andere Chemiker (2), zur Bestimmung der organischen Materie im Trinkwasser ebenfalls das übermangans. Kali an. Das von Ihm beschriebene Verfahren unterscheidet sich kaum von dem von Monnier (3) angegebenen.

Organische  
Substanz des  
Trinkwassers.

A. Fröhde (4) empfiehlt zur Nachweisung des Cyans in festen Verbindungen die Ueberführung der letzteren in Schwefelcyanmetall, durch Schmelzen mit unterschweflgs. Natron (vgl. S. 312). Man erhitzt an dem Oehr eines Platindrahts oder in einer Proberöhre eine Perle von entwässertem unterschweflgs. Natron mit einer Spur der auf Cyan zu prüfenden Verbindung bis zur beginnenden Verflüchtigung von Schwefel und taucht dann die Probe in einige Tropfen Eisenchlorid, wo die bekannte blutrothe Färbung entsteht.

Cyanverbindungen.

A. Souchay (5) folgert aus einer Reihe von Versuchen, daß die Bestimmung der Blausäure im Bittermandelwasser am genauesten auf gewichtsanalytischem Wege geschehe. Man vermischt das Bittermandelwasser mit über-

Blausäure.

(1) Chem. Soc. J. [2] I, 62; im Ausz. Chem. Centr. 1868, 506; Zeitschr. anal. Chem. II, 425. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1860, 671. — (3) Ebendasselbst, 670. — (4) In der S. 312 angef. Abhandl.; auch Vierteljahrsschr. pr. Pharm. XIII, 434. — (5) Zeitschr. anal. Chem. II, 173; im Ausz. Chem. Centr. 1864, 479.

schüssigem salpeters. Silber, dann mit Ammoniak bis zur Klärung und sogleich mit Salpetersäure bis zur schwach sauren Reaction. Das Cyansilber wird bei 100° getrocknet oder durch Glühen in Metall verwandelt.

Organische  
Basen.

Nach J. Trapp (1) sind die gelben, pulverigen oder flockigen Niederschläge, welche in den sauren Lösungen vieler organischer Basen durch Phosphormolybdänsäure entstehen, nicht in verdünnter Salpetersäure, aber leicht in Ammoniak und fixen Alkalien löslich. Die Lösung in Ammoniak zeigt bei den verschiedenen Basen nachstehende Farbenerscheinungen :

	Niederschlag	Lösung in Ammoniak	beim Kochen
Aconitin	gelb	blau	farblos
Atropin			
Bebeerin			
Berberin			
Brucin	orange	gelbgrün	braun
Codein	gelb	grün	orangeroth
Chinin	gelb	unlöslich	farblos
Chinidin			
Caffein	gelb	farblos	—
Coniin	gelbweiss	hellblau	farblos

Mit Digitalin ( $\frac{1}{100}$  Gran) und Phosphormolybdänsäure entsteht eine gelbe, beim Kochen grün, auf Zusatz von Ammoniak tief indigblau werdende Flüssigkeit, welche beim Erhitzen wieder grün wird und sich dann entfärbt.

Delffs (2) empfiehlt zur Unterscheidung der Chinabasen und zur Erkennung organischer Basen überhaupt das Kaliumplatincyanür. Dasselbe giebt mit Cinchonin- und Chinidinsalzen Niederschläge, die aus heissem Wasser in charakteristischen, mikroskopisch erkennbaren Formen sich abscheiden. Chinin- und Cinchonidinsalze werden nicht

(1) Russ. Zeitschr. Pharm. II, 1. — (2) Zeitschr. Chem. Pharm. 1868, 680; N. Jahrb. Pharm. XXI, 81; Chem. Centr. 1864, 607; Zeitschr. anal. Chem. III, 152.

davon gefällt. Die Cinchoninverbindung,  $C_{40}H_{22}N_2O_2$ , Organische  
Basen.  
 $Hcy, PtCy + 3HO$ , schmilzt bei vorsichtigem Erhitzen zu einer violetten Flüssigkeit; die Chinidinverbindung ist hellbläsgelb, die Brucinverbindung krystallisirt in sechseitigen Tafeln. Die früheren Angaben von Schwarzenbach (1) über das Verhalten organischer Basen gegen Kaliumplatin-cyanür weichen von denen Delffs' darin ab, daß auch das Chinin eine schwerlösliche Cyanplatinverbindung bilde.

F. F. Mayer (2) beschreibt ein Verfahren zur volumetrischen Bestimmung organischer Basen, welches auf ihrer Fällbarkeit durch Kaliumquecksilberjodid beruht. Die von ihm angewendete Normallösung enthält im Liter 13,546 Grm. ( $\frac{1}{10}$  Aeq.) Quecksilberchlorid und 49,8 Grm. Jodkalium; sie wird der zu prüfenden Lösung (und nicht umgekehrt) zugesetzt und giebt mit nachstehenden Basen in der angedeuteten Verdünnung noch deutlich erkennbare Niederschläge :

Morphin	2500	Narcotin	} 50000	Chinin	125000
Atropin	7000	Brucin		Strychnin	150000
Coniin	800	Chinidin			
Nicotin	25000	Cinchonin	75000		

Die Bildung der Niederschläge werde nicht beeinträchtigt durch extractive Materien, wohl aber durch Alkohol, Ammoniak und Essigsäure, und zur Erreichung größerer Genauigkeit sei (bei Abwesenheit nicht hindernder Substanzen) der etwa zugesetzte Ueberschuß des Fällungsmittels durch eine titrirte Silberlösung zu ermitteln. Mayer theilt eine Anzahl Versuche mit, durch welche Er den (allerdings nicht controlirten) Gehalt an Atropin in verschiedenen Präparaten von *Datura Stramonium* und *Atropa Belladonna*,

(1) Jahresber. f. 1857, 602; f. 1859, 398 (vgl. auch Vierteljahrsschr. pr. Pharm. XIII, 423). — (2) Aus dem Americ. Journ. of Pharm. XXXV, 20 in Vierteljahrsschr. pr. Pharm. XIII, 43; Chem. News VII, 159; VIII, 171, 189; J. pharm. [8] XLVI, 124; Rép. chim. appliquée V, 102; Russ. Zeitschr. Pharm. II, 502.

so wie den des Morphins im Opium (wobei das Morphin vom Narcotin mit Barytwasser getrennt wurde) bestimmte. Phosphormolybdänsäure ist nach Mayer (1) für ähnliche Zwecke nicht gut anwendbar, sofern dieselbe auch mit Ammoniaksalzen Niederschläge giebt und die Molybdänsäure bei Gegenwart extractartiger Substanzen leicht zu einer grünen unlöslichen Verbindung reducirt wird.

Morphin,  
Narcotin.

A. Dupré (2) hat die Bedingungen ermittelt, unter welchen das Morphin mittelst Jodsäure und Stärkelösung am sichersten zu erkennen ist. Man verwendet am besten eine Lösung von 1 Th. Jodsäure in 15 Th. Wasser und eine solche von 1 Th. Stärkmehl in 400 Th. Wasser. Beim Befeuchten von festem Morphin oder Morphinsalzen mit Jodsäure wird sofort Jod frei; fügt man nun Stärkelösung zu, so läßt sich an der blauen Färbung mit Sicherheit noch  $\frac{1}{200}$  Gran Morphin erkennen; verdampft man einen Tropfen der Stärkelösung vorher mit dem Morphin, so ist die Reaction noch bei  $\frac{1}{10000}$  Gran deutlich. Lösungen von Morphinsalzen (welche an und für sich schon blaue Jodstärke entfärben) dürfen keine freie Säure enthalten; sie färben sich (in nicht zu kleinem Volum) bei hinreichendem Zusatz von Jodsäure selbst bei 20000facher Verdünnung noch wahrnehmbar gelb, während die blaue Farbe der Jodstärke schon bei 800- bis 1000facher Verdünnung nicht mehr deutlich auftritt. Durch den von Lefort (3) empfohlenen Zusatz von Ammoniak läßt sich noch  $\frac{1}{20000}$  der Base erkennen und eine fast gleiche Empfindlichkeit erlangt die Reaction, wenn man die mit Jodsäure und Stärke versetzte Morphinlösung mit sehr verdünntem Ammoniak schichtet, wo sich bei  $\frac{1}{20000}$  Morphin an der Berührungsfläche zwei gefärbte Ringe bilden, von denen der untere blau, der obere braun ist; bei verdünnteren Lösungen erscheint nur der braune Ring, die Mischung beider

(1) Chem. News VII, 125. — (2) Chem. News VIII, 267; Chem. Centr. 1864, 366. — (3) Jahresber. f. 1861, 869.

ist ebenfalls braun. Der blaue Ring (aber nicht gleichzeitig der braune) entsteht auch durch andere, die Jodsäure reduzierende Substanzen. Lösungen von Anilin färben sich mit Jodsäure violett und auf Zusatz von Ammoniak ebenfalls braun, aber mit Stärkmehl nicht blau. — A. Husemann (1) hat nachgewiesen, daß die von J. Erdmann (2) zur Erkennung des Morphins angegebene Reaction (violettrothe Färbung der Lösung in concentrirter Schwefelsäure bei Zusatz einer Spur Salpetersäure) erst dann sicher und charakteristisch ist, wenn die Salpetersäure mit dem durch die Schwefelsäure modificirten Morphin in Berührung kommt. Die farblose, kalt und frisch bereitete Lösung des Morphins in concentrirter Schwefelsäure färbt sich beim Zusammenfließen mit einem Tropfen Salpetersäure zuerst rosenroth, dann rasch gelb, grünlich und bräunlich; war die Lösung vorher mit etwas Wasser verdünnt, so wird sie intensiv carmoisinroth. Erhitzt man die Lösung der Base in concentrirter Schwefelsäure kurze Zeit auf 100 bis 150°, oder läßt man sie 12 bis 24 Stunden stehen, so erzeugt jetzt ein Tropfen Salpetersäure eine prachtvoll dunkel blauviolette Färbung, die im Centrum bald blutroth wird. Erhitzt man die Lösung über 150°, so färbt sie sich vorübergehend hell rothviolett, dann schmutzig grün und wird nun durch Salpetersäure nicht mehr blauviolett, sondern roth. Aehnliche Farbenerscheinungen wie durch Salpetersäure treten auch mit Chlorwasser, chlors. Kali und namentlich mit unterchlorigs. Natron ein. Mit 3 bis 4 Tropfen einer  $\frac{1}{2000}$  Morphin enthaltenden Lösung entsteht so noch eine intensiv carmoisinrothe, bei  $\frac{1}{40000}$  nach kurzer Zeit eine deutlich rosenrothe Färbung. — *Narcotin* löst sich in concentrirter Schwefelsäure mit blauvioletter, bald orangegelb werdender (manche Sorten der Base sogleich

Morphin,  
Narcotin.

c

(1) Ann. Ch. Pharm. CXXVIII, 305; Zeitschr. anal. Chem. III, 149; Bull. soc. chim. VI, 288. — (2) In der im Jahresber. f. 1861, 868 citirten Abhandl.; vgl. auch Jahresber. f. 1862 618.



Morphin,  
Narcotin.

mit rein gelber) Farbe; beim sehr allmähigen Erwärmen wird die Lösung zuerst orangeroth, dann am Rande blauviolett, purpurblau und zuletzt, wenn die Säure anfängt zu verdampfen, rothviolett. Die blaue Färbung ist noch bei  $\frac{1}{8000}$ , das Rothviolett bei  $\frac{1}{40000}$  Narcotin wahrnehmbar. Die kalt bereitete Lösung von Narcotin in concentrirter Schwefelsäure färbt sich mit einer Spur Salpetersäure gelbroth, mit unterchlorigs. Natron aber vorher carmoisinroth. Mit Eisenchlorid geben die vorher erwärmten Lösungen des Morphins oder Narcotins eine dunkelrothe Färbung, mit violetter oder pfirsichblüthfarbenem Saum; bei Morphin geht dieselbe allmähig in Schmutzigrün, bei Narcotin in Kirschroth über. — A. Vincent (1) macht darauf aufmerksam, daß bei der Aufsuchung des Morphins oder Opiums in Vergiftungsfällen die Anwesenheit von Gerbsäure leicht zu Fehlschlüssen Veranlassung geben könne, sofern dieselbe mit Salpetersäure, Jodsäure oder Eisenchlorid ähnliche Farbenercheinungen hervorrufe, wie das Morphin.

Prüfung des  
Opiums.

J. E. Schacht (2) empfiehlt, das Opium (5 bis 10 Grm.) zur Prüfung auf seinen Gehalt an Morphin bei gewöhnlicher Temperatur mit Wasser zu erschöpfen, den verdampften und nach dem Erkalten filtrirten Auszug mit reiner Thierkohle zu behandeln und das Filtrat mit nur wenig überschüssigem Ammoniak zu versetzen. Der Niederschlag wird nach dem Trocknen bei  $100^{\circ}$  gewogen und (zur Entfernung von Narcotin und mecons. Kalk) zuerst mit Aether behandelt, dann in Alkohol gelöst und das Filtrat verdunstet, wo nur das Morphin zurückbleibt. Von gutem Opium bleiben nicht mehr als 40 pC. in Wasser ungelöst, an Morphin erhält man nicht unter 11 pC.

(1) Compt. rend. LVII, 440; J. pharm. [3] XLIV, 294; J. pr. Chem. XCI, 890. — (2) Arch. Pharm. [3] CMIV, 118; J. pharm. [3] XLVI, 126.

Zur Prüfung von Chinin auf einen Gehalt von Chinidin (Heijningen's  $\beta$ Chinin) und Cinchonidin (Leers' Chinidin) benutzt O. Mann (1) die verschiedene Löslichkeit dieser Basen in weins. Natronkali und in schwefels. Natron. Er digerirt das zu prüfende schwefels. Chinin bei 14° mit einer Lösung von weins. Natronkali, wo sich schwefels. Chinidin löst und daraus durch Ammoniak fällbar ist. Dem ungelösten Theil entzieht eine Lösung von schwefels. Natron bei 14° das schwefels. Cinchonidin, während schwefels. Chinin zum grösseren Theil ungelöst bleibt. — C. Claus (2) erschöpft 10 Grm. Chinarinde zur Bestimmung ihres Gehalts an organischen Basen mit schwefelsäurehaltigem Wasser und verdampft den Auszug mit einem Ueberschuss an gebrannter Magnesia. Aether entzieht nun dem Rückstand das Chinin, Alkohol das Cinchonin, aber die farblosen Lösungen enthalten neben den freien Basen eine kleine Menge eines gelblichen, amorphen Extractivstoffs, der durch Lösungsmittel nicht zu entfernen ist. — J. E. Schacht (3) beschreibt zur Ermittlung des Chinins in der Chinarinde eine Modification des Verfahrens von Rabbourdin (4), welche wie dieses darauf beruht, dass die färbenden Bestandtheile und Gerbstoff, aber nicht die Chinabasen in Aetznatron löslich sind und dass durch Ammoniak der Farbstoff zuerst ausgefällt wird.

Chinabasen;  
Prüfung der  
Chinarinde.

Nach Gulielmo (5) soll sich noch  $\frac{1}{30}$  bis  $\frac{1}{40}$  Gran Atropin an dem intensiven, an die Blüten der Orangen und Schlehen erinnernden Geruch erkennen lassen, der sich entwickelt, wenn man die Base mit einigen Tropfen concentrirter Schwefelsäure bis zum Braunwerden erwärmt und dann einige Tropfen Wasser zufügt.

Atropin.

(1) Russ. Zeitschr. Pharm. II, 49; Vierteljahrsschr. pr. Pharm. XIII, 245. — (2) Russ. Zeitschr. Pharm. I, 585; Vierteljahrsschr. pr. Pharm. XIII, 244. — (3) In der S. 706 angef. Abhandl. — (4) Jahresber. f. 1861, 588. — (5) Aus der Schweizer. Wochenschr. f. Pharm. 1863, 146 in Zeitschr. anal. Chem. II, 404; Chem. Centr. 1864, 544; J. pharm. [8] XLVI, 158.

**Caffein.**

C. Claus (1) erschöpft die Theeblätter, zur Ermittlung ihres Gehalts an Caffein, mit Aether, destillirt  $\frac{3}{4}$  des Aethers ab und schüttelt den Rückstand wiederholt mit verdünnter Schwefelsäure. Die saure farblose Caffeinlösung wird mit Magnesia übersättigt, eingetrocknet und dem Rückstand das Caffein mit Aether entzogen, der dasselbe beim Verdunsten in weissen Krystallen hinterläßt. Durch Behandlung der mit Aether erschöpften Theeblätter mit Alkohol läßt sich noch eine weitere kleine Menge von Caffein gewinnen. Claus fand, daß die Theesorten, welche im Handel für die schlechteren gelten, stets reicher an Caffein sind als die feineren, wohlriechenden (s. g. Blumenthee). Chinesischer Thee enthält im Minimum 1 pC., im Maximum 2,5 pC., Ziegelthee etwa 3,5 pC. Caffein.

**Stärkmehl.**

Maranta-Stärkmehl (Arrow-Root) wird nach J. F. Albers (2) durch kalte verdünnte Salzsäure (2 Th. Säure von 1,12 spec. Gew. und 1 Th. Wasser) nicht verändert, während Kartoffel- und Weizen-Stärkmehl damit in eine gelatinöse durchscheinende, später dünnflüssige Masse übergehen. Bei Kartoffelstärkmehl tritt noch der charakteristische Geruch frischer Vietsbohnen auf. Aus einem Gemenge beider setzt sich nach dem Schütteln mit Salzsäure und mehrstündigem Stehen das Arrow-Root unverändert ab, in der Art, daß dieses Verhalten zur Erkennung wie zur annähernden Scheidung der genannten Stärkmehlarten dienen kann.

**Zucker.**

E. Brunner (3) führt die Bestimmung von Zucker in der Art aus, daß Er die nicht mehr als 0,25 Grm. deselben enthaltende Flüssigkeit mit einem Ueberschuß an alkalischer Kupferoxydlösung erhitzt und dann das ausgeschiedene Kupferoxydul in Eisenchlorid löst. Das ge-

(1) Russ. Zeitschr. Pharm. I, 357, 565. — (2) Arch. Pharm. [2] CXIII, 210; Zeitschr. anal. Chem. II, 217; Chem. Centr. 1864, 416. — (3) Aus dem polytechn. Centralbl. 1868, 561 in Zeitschr. anal. Chem. II, 232; Chem. Centr. 1864, 867.

bildete Eisenchlortür ist dann, analog wie dies schon von H. Schwarz (1) für Kupfer empfohlen wurde, volumetrisch mittelst zweifach-chroms. Kali zu bestimmen. Die Umwandlung des Rohrzuckers in Fruchtzucker geschieht nach Brunner am besten durch Oxalsäure, sofern die Zuckerlösung auch in der Siedehitze sich nicht damit färbt.

Zucker.

E. Mulder (2) beschreibt ein Verfahren zur Bestimmung des Rohrzuckers im Zucker des Handels mittelst des Soleil'schen Saccharimeters, ohne vorgängige Umwandlung. Die zu demselben Zweck von Dubrunfaut (3) angegebene Methode leidet an dem Uebelstand, daß sich bei der Zerstörung des unkrystallisirbaren Zuckers durch Alkalien zu viel färbende Zersetzungsproducte bilden. Mulder zerstört den unkrystallisirbaren Zucker durch eine alkalische Kupferlösung, welche an der Stelle der rechtsdrehenden Weinsäure inactive Traubensäure enthält. Er bereitet dieselbe durch Vermischen von 3 Vol. einer 4,6procentigen Lösung von essigs. Kupferoxyd, 3 Vol. Kalilauge von dem spec. Gew. 1,22 und 2 Vol. einer 19,9 pC. krystallisirte Traubensäure enthaltenden Lösung. Zur Controle der Methode, des Saccharimeters, sowie der Reinheit der Traubensäure erhitzt man 30 CC. der Kupferlösung in einem 100 CC. fassenden Kolben auf 60 bis 70° und läßt nun aus der Bürette so viel einer, in 100 CC. 16,471 Grm. Rohrzucker und etwa 0,15 Grm. Traubenzucker,  $C_{12}H_{14}O_{14}$ , enthaltenden Lösung zufließen, bis die Kupferlösung entfärbt ist. Man kühlt nun den Kolben ab, leitet (zur Zersetzung der schwächer drehend wirkenden Kaliverbindung des Zuckers) Kohlensäure durch die Flüssigkeit, bringt dieselbe mit ausgekochtem Wasser auf 100 CC., läßt sie bei Luftabschluß sich klären und ermittelt dann die Drehung im Saccharimeter. Waren z. B. zur Zer-

(1) Jahresber. f. 1852, 787. — (2) Scheik. Onderz. III. deel, tweede stuk, Onderz. 169. — (3) Jahresber. f. 1851, 646.

**Zucker.** setzung von 30 CC. Kupferlösung 60 CC. der Zuckerlösung erforderlich, so zeigt sich im Saccharimeter eine Rechtsablenkung von  $60^{\circ}$  und jeder CC. der ursprünglichen Zuckerlösung entspricht demnach einer Ablenkung von  $1^{\circ}$ . Bei der in ganz gleicher Weise auszuführenden Probe wendet man ebenfalls eine Lösung an, welche in 100 CC. 16,471 Grm. des zu prüfenden, möglichst farblosen Zuckers enthält.

Zur quantitativen Bestimmung des Glycogens und Zuckers in der Leber zerreibt Winogradoff (1) ein gewogenes Stück der letzteren, nach dem Eintauchen in kochendes Wasser, mit Thierkohle in einem Mörser und behandelt dasselbe so lange mit Wasser, bis eine durchsichtige Flüssigkeit durch das Filter geht. Das Filtrat wird nun mit 5 Vol. starken Alkohols versetzt, nach 24 Stunden das abgeschiedene Glycogen abfiltrirt, mit Alkohol gewaschen, nochmals aus wässriger Lösung mit Alkohol gefällt, bei  $100^{\circ}$  getrocknet und gewogen. Der im ersten alkoholischen Filtrat enthaltene Zucker wird, nach dem Verjagen des Alkohols, mit alkalischer Kupferoxydlösung bestimmt.

Weinstein  
und Weinsäure  
des Weins.

Zur Bestimmung des Weinstein und der Weinsäure im Wein verfahren Berthelot und A. Fleurieu (2) in nachstehender Weise: 10 CC. Wein werden mit 50 CC. einer Mischung von gleichen Vol. Alkohol und Aether versetzt, nach 24 Stunden die über dem ausgeschiedenen Weinstein stehende Flüssigkeit durch ein kleines Filter gegossen und der Weinstein durch Decantiren mit Aether-Alkohol ausgewaschen. Das Filtrat sammt Waschflüssigkeit enthält etwa 2 Milligrm. in Rechnung zu bringenden

(1) Aus dem Arch. f. pathol. Anat. XXVII, 548 in Zeitschr. anal. Chem. II, 458. — (2) Compt. rend. LVII, 894; Bull. soc. chim. VI, 859; J. pharm. [3] XLIV, 299; auch XLVI, 92; Chem. News VIII, 178; Zeitschr. Chem. Pharm. 1868, 737; Chem. Centr. 1864, 204; Dingl. pol. J. CLXXI, 217.

**Weinstein.** Der ausgeschiedene Weinstein wird sammt dem Filter mit Wasser erhitzt und der Säuregehalt mittelst normaler Barytlösung bestimmt. (Eine mit 10 pC. Alkohol versetzte wässrige Lösung von Weinstein enthält nach mehrtägigem Stehen im Liter etwa 3 Grm. des Salzes; 10 CC. erfordern etwa 50 CC. Barytlösung.) Auch bei Anwesenheit einer beträchtlichen Menge freier Weinsäure oder anderer organischer Säuren giebt dieses Verfahren noch annähernde Resultate. Es wurde damit festgestellt, daß manche französische Weine die dem Lösungsvermögen entsprechende Menge Weinstein, die meisten jedoch weniger enthalten und daß zwischen dem Gehalt an freier Säure und Weinstein keinerlei Beziehung besteht. Zur Bestimmung der freien Weinsäure mischt man 40 CC. Wein mit 10 CC. desselben, vorher mit Kali gesättigten Weins und versetzt  $\frac{1}{5}$  des Gemenges mit 50 CC. Aetheralkohol. Enthielt der Wein freie Weinsäure, so bildet sich ein reichlicherer Niederschlag als mit dem ursprünglichen Wein und der Säureüberschuß entspricht etwa der Hälfte der vorhandenen freien Weinsäure. Die Mehrzahl der untersuchten französischen Weine enthielt keine oder nur wenig freie Weinsäure, sondern Bernsteinsäure, Essigsäure u. s. w.

Weinstein  
und Weinsäure  
des Weins.

C. G. Reischauer (1) verfährt zur quantitativen Bestimmung von Zucker, Dextrin und Alkohol im Bier in nachstehender Weise: Den Gesamtgehalt des Biers an nicht flüchtigen Stoffen (Extract) erfährt man durch Verdampfen im trockenen Luftstrom und Erhitzen des Rückstands auf 110° bis zum constanten Gewicht. Der Zucker wird volumetrisch mittelst alkalischer Kupferoxydlösung in 50 Grm. Bier, welche mit 250 Grm. Wasser verdünnt sind, bestimmt. Bei dieser Verdünnung und

Mar.

(1) Aus N. Rep. f. Pharm. XI, 501 in Zeitschr. anal. Chem. II, 233; Chem. Centr. 1864, 367.

**Bier.** namentlich in stark alkalischer Flüssigkeit wirkt das Dextrin kaum reducirend auf das Kupferoxyd ein. Zur Bestimmung des Dextrins wird die wässrige Lösung des Bierextracts mit etwas verdünnter Schwefelsäure in verschlossener Röhre 6 Stunden im Kochsalzbade erhitzt, sodann die Gesamtmenge (des vorhandenen und des aus Dextrin gebildeten) Zuckers durch Titrirung ermittelt und der Mehrbetrag auf Dextrin berechnet. Den Alkoholgehalt des Biers bestimmt Reischauer durch Einleiten der Dämpfe in eine mit Schwefelsäure versetzte und auf 100° erwärmte titrirte Lösung von zweifach-chroms. Kali, Vermischen der resultirenden (chromoxydhaltigen) Flüssigkeit mit so viel schwefels. Eisenoxydul-Ammoniak, als zur Reduction aller Chromsäure erforderlich gewesen wäre, und Titrirung des nun bleibenden Eisenoxydulüberschusses mittelst übermangans. Kali. Reischauer setzt hierbei voraus, daß der Alkohol des Biers durch die oxydirende Wirkung der Chromsäure vollständig in Essigsäure (und nicht auch theilweise in Aldehyd) übergehe.

**Ätherische Oele.**

Zur Erkennung einer Verfälschung sauerstofffreier ätherischer Oele mit Alkohol bringt Dragendorff (1) 10 bis 12 Tropfen derselben mit einem Stückchen Natrium in Berührung, wo ein Gehalt von nur 5 bis 10 pC. Alkohol eine lebhafte Gasentwicklung und eine, allmählig wieder verschwindende, milchichte Trübung hervorruft.

**Fette.**

Nach J. Lightfoot (2) lassen sich die geringsten Spuren von Fett daran erkennen, daß Campherstückchen auf Wasser nicht mehr rotiren, wenn dasselbe mit einem fetten Körper in Berührung gebracht wird.

(1) Russ. Zeitschr. Pharm. II, 4, 25, 54, 78; Vierteljahrschr. pr. Pharm. XIII, 26; Zeitschr. anal. Chem. II, 407; N. Jahrb. Pharm. XX, 228; Chem. Centr. 1864, 592. — (2) Rép. chim. appliquée V, 179; Russ. Zeitschr. Pharm. II, 333; Zeitschr. anal. Chem. II, 409; Vierteljahrschr. pr. Pharm. XIII, 440.

A. Vogel (1) ermittelt den auf den Brennwerth influirenden Flüssigkeitsgrad fetter Oele durch die Bestimmung der Zeit, in welcher eine gemessene oder gewogene Menge des Oels aus einem graduirten, unten durch einen eingeschliffenen Glasstab verschließbaren Glasrohr (Elaio-meter) ausfließt.

Fette.

G. A. Björklund (2) behandelt die Cacaobutter zur Erkennung einer Verfälschung mit Wachs oder Talg bei gewöhnlicher Temperatur mit 2 Th. Aether. Bei Anwesenheit von Wachs bleibt die Lösung trübe; ist Talg zugegen, so trübt sich die klare Flüssigkeit beim Erkalten auf 0° schon in weniger als 10 Minuten; mit reiner Cacaobutter tritt die Trübung erst nach 10 bis 15 Minuten ein und verschwindet wieder bei 19 bis 20°, andernfalls oberhalb 22°.

W. McKinlay (3) prüft den Indigo nach einem volumetrischen Verfahren, welches sich von dem Penny's (4) nur dadurch unterscheidet, daß Er die Entfärbung der Indiglösung durch zweifach-chroms. Kali bei Gegenwart von Oxalsäure (statt von Salzsäure) bewirkt.

Indigo.

Nach C. Claus (5) wird Indiglösung durch Eisen- und Iridiumchlorid, langsamer und nur in der Wärme durch Platinchlorid entfärbt. Osmium- und Rutheniumchlorid sind wirkungslos.

B. W. Gerland (6) benutzt zur volumetrischen Bestimmung der Gerbsäure eine Lösung von Brechweinstein, welche in 1 Liter 2,611 Grm. des bei 100° getrockneten Salzes enthält. Diese Lösung (von der 1 CC. 0,005 Grm. Gerbsäure entspricht) erzeugt in verdünnten neutralen oder nur schwach sauren Lösungen von Gerbsäure einen erst auf Zusatz von Salmiak sich leicht absetzenden Nie-

Gerbsäure.

(1) Dingl. pol. J. CLXVIII, 267; Zeitschr. anal. Chem. II, 235; N. Jahrb. Pharm. XX, 185. — (2) Russ. Zeitschr. Pharm. II, 401. — (3) Chem. News VIII, 284. — (4) Jahresber. f. 1852, 748. — (5) Russ. Zeitschr. Pharm. I, 302. — (6) Chem. News VIII, 54; Zeitschr. anal. Chem. II, 419.



**Gerbsäure.** Niederschlag von gerbs. Antimonoxyd, nach Gerland's Annahme =  $\text{SbO}_3, 3 \text{C}_{12}\text{H}_6\text{O}_{12}$ . Gallussäure, Farbstoffe und andere durch Wasser den Gerbmaterien entziehbare Substanzen stören die Bestimmung der Gerbsäure auf diesem Wege nicht. — R. Wildenstein (1) vergleicht, zur Werthbestimmung gerbsäurehaltiger Materialien, den Grad der Färbung, welche Streifen von schwedischem Filtrirpapier, die mit einer Lösung von citronens. Eisenoxyd imprägnirt sind, in dem wässerigen Auszug der zu prüfenden Substanz annehmen, mit einer Scale von Probestreifen, die vorher in ganz gleicher Weise (jedoch mit Anwendung einer Gerbsäurelösung von steigendem Gehalt) dargestellt worden sind. — Ein von J. Persoz (2) angegebenes Verfahren zur Bestimmung der Gerbsäure besteht darin, daß letztere mittelst einer Lösung von Zinnchlorür (8 Grm. Zinnchlorür und 2 Grm. Salmiak im Liter enthaltend) ausgefällt und das Volum des Niederschlags nach 10 bis 12stündigem Stehen mit dem Volum eines gleichzeitig mit Normalgerbsäurelösung (10 Grm. im Liter enthaltend) dargestellten Niederschlags verglichen wird. H. Risler-Beunat (3) hat diese letztere Prüfungsweise in der Art abgeändert, daß Er das ausgewaschene und getrocknete gerbs. Zinnoxidul zuerst für sich und dann (nach dem Glühen mit salpeters. Ammoniak) als Zinnoxid wägt. Der Gerbsäuregehalt ergibt sich aus der Differenz beider Wägungen, nachdem das Zinnoxid auf Zinnoxidul berechnet ist.

**Milch.** A. Vogel (4) beschreibt, sammt dem dazu erforderlichen Apparat, eine optische Milchprobe, welcher die Thatsache zu Grunde liegt, daß eine gemessene Schicht Wasser

(1) Zeitschr. anal. Chem. II, 187; Dingl. pol. J. CLXXII, 281; Chem. Centr. 1864, 800. — (2) Traité de l'impression des tissus I, 282. (3) Zeitschr. anal. Chem. II, 287; Chem. Centr. 1864, 548. — (4) Dingl. pol. J. CLXVII, 62; Chem. Centr. 1868, 671; Zeitschr. anal. Chem. II, 108.

durch eine und dieselbe Quantität Milch immer in gleichem Grade undurchsichtig wird und daß von verdünnter Milch eine entsprechend grössere Menge hierzu erforderlich ist. F. Hoppe (1) hat das Verfahren dieser Milchprüfung etwas abgeändert und Casselmann (2) hat dargethan, daß dasselbe zwar dazu dienen kann, rasch den Fettgehalt einer Milch zu bestimmen, aber, wegen des schwankenden Fettgehalts unverfälschter Milch, nicht wohl zur Erkennung einer Verdünnung derselben. — G. C. Wittstein (3) gelangt in Folge zahlreicher Versuche zur Auffindung eines einfachen Verfahrens der Milchprüfung zu dem Schlusse, daß die Ermittlung des spec. Gew. keine Beurtheilung der Güte der Milch gestattet. Das einzige untrügliche Mittel bestehe darin, die Milch in einem graduirten Cylinder mehrere Stunden der Ruhe zu überlassen und das Vol. des ausgeschiedenen Rahms abzulesen. Alle Milch, welche als nicht abgerahmte verkauft wird und weniger als 5 pC. Rahm giebt, ist als verfälschte anzusehen. — G. Hoyer mann (4) erhitzt, zur Prüfung der Kuhmilch, 6 bis 8 Unzen derselben zum Sieden und schüttelt, nach dem Erkalten auf 15 bis 18°, bis zur Abscheidung der (auf feuchter Gaze abzufiltrirenden und zu wägenden) Butter.

van Deen (5) hat gefunden, daß die kleinste Menge Blut, wie alt dasselbe auch sein mag und wie sehr vermischt mit anderen Substanzen, durch Guajactinctur und einen Ozonträger, z. B. ozonisirtes Terpentinöl, blau gefärbt wird. Dieselbe Farbe tritt indessen auch mit einigen Eisenpräparaten, und besonders deutlich mit essigs. und

(1) Aus dem Arch. f. pathol. Anatomie XXVII, 394 in Zeitschr. anal. Chem. II, 446; Chem. Centr. 1864, 544. — (2) Dingl. pol. J. CLXVIII, 227; Zeitschr. anal. Chem. II, 447; Chem. Centr. 1864, 544. — (3) Vierteljahrsschr. pr. Pharm. XII, 31, 177; Arch. Pharm. CXIV, 227; CXV, 26 (vgl. auch CXVI, 125); Zeitschr. anal. Chem. II, 445. — (4) Arch. Pharm. [2] CXVI, 127; Chem. Centr. 1864, 386; Zeitschr. anal. Chem. III, 159. — (5) Aus dem Arch. f. holländ. Beiträge III, Heft 2 in Zeitschr. anal. Chem. II, 459; Chem. Centr. 1864, 522.

**Blut.** citronens. Eisenoxyd, sowie mit Eisenchlorid ein. — Liman (1) prüfte diese Reaction bezüglich ihrer Anwendbarkeit zur Nachweisung von Blutflecken und fand, daß Blutlösungen selbst bei einer Verdünnung von 1 : 6000 mit frisch bereiteter Guajactinctur und mit Terpentinöl (welches verdünnte Indiglösung vollständig entfärbt) sich sofort blau färben, während andere, mit dem Blut häufig gemengte organische Substanzen (frisches und faulendes Albumin, Harn, Galle u. s. w.) diese Eigenschaft nicht besitzen. Die wässerigen Auszüge von Blutflecken auf den verschiedensten Stoffen, wie Shirting, Leinwand, Seide, Wolle, Schaffleder, Holz, rostigem Eisen, zeigten die Reaction sehr deutlich. Liman folgert indessen selbst aus seinen Versuchen, daß das Eintreten der Färbung nicht nothwendig durch die Anwesenheit von Blut bedingt sei, sofern mehrere andere Substanzen, wie frischer Kleber, Käsestoff, Pflanzenleim, arabisches Gummi und namentlich verschiedene Eisenpräparate sich mit Guajactinctur allein schon blau färben. Die Reaction könne zur Controle anderer Versuche dienen und es lasse sich beim Nichteintreten der blauen Färbung nur schließen, daß der fragliche Fleck nicht von Blut herrühre; umgekehrt sei das Auftreten der Reaction kein sicherer Beweis für die Anwesenheit von Blut.

**Harn.** E. Nicholson (2) weist nach, daß die Bestimmung des spec. Gew. des Harns nur in dem Fall einen Ausgangspunkt für die Berechnung des Gehalts an Harnstoff innerhalb gewisser Grenzen bieten könne, wenn gleichzeitig die Menge des Kochsalzes ermittelt wird. Stets sei, auch für klinische Zwecke, die volumetrische Bestimmung des Harnstoffs vorzuziehen.

(1) Aus Casper's Vierteljahrsschr. f. gerichtl. und öffentl. Medicin XXIV, 193 in Zeitschr. anal. Chem. II, 459; Chem. Centr. 1864, 524; J. pharm. [8] XLVI, 149. — (2) Chem. Soc. J. [2] I, 25; Chem. Centr. 1863, 927.

Zabelin (1) empfiehlt, wie diese schon früher durch <sup>Harnsäure.</sup> Neubauer (2) geschehen ist, bei der Bestimmung der aus dem Harn mittelst Salzsäure ausgefällten Harnsäure den durch die Löslichkeit derselben bedingten Fehler dadurch zu corrigiren, daß man auf je 100 CC. des Filtrats sammt Waschlüssigkeit 4,6 Milligrm. (nach Neubauer 3,9 Milligrm.) der Hauptmenge der Harnsäure hinzuaddirt.

G. Kühn (3) ändert die, von Henneberg, Stohmann und Rautenberg (4) zur Bestimmung der Hippur- <sup>Hippursäure.</sup> säure im Harn der Pflanzenfresser angegebene Methode dahin ab, daß Er den Harn mit Thierkohle entfärbt, eine 200 CC. Harn entsprechende Menge der entfärbten Flüssigkeit auf etwa 50 Grm. verdampft und mit 20 CC. concentrirter Salzsäure versetzt. Die abgeschiedene Hippursäure wird nach 48 Stunden abfiltrirt, mit kaltem Wasser gewaschen und für je 6 CC. des Waschwassers der erhaltenen Hippursäure 0,01 Grm. hinzuaddirt.

F. Hoppe-Seyler (5) benutzt das S. 651 erwähnte <sup>Galle.</sup> Verhalten der Gallenbestandtheile gegen polarisirtes Licht zur Controle der Analyse eines Gemenges von Glyco- und Taurocholsäure, wie es in der Galle der Menschen und der Pflanzenfresser enthalten ist. Man löst diese Gemenge (nach ihrer Fällung aus Alkohol mittelst Aether) in Alkohol, bestimmt die Grade der Drehung für gelbes Licht, verdunstet ein nicht zu kleines, gemessenes Volum der Lösung und erhitzt den bei 120° getrockneten gewogenen Rückstand mit concentrirter Kalilauge in einem Glasrohr 24 bis 30 Stunden im Wasserbade. Der Röhreninhalt (welcher alle Cholsäure enthält, die als Spaltungsproduct

(1) Ann. Ch. Pharm., Suppl. II, 313; Zeitschr. anal. Chem. II, 456; Bull. soc. chim. VI, 360. — (2) Anleitung zur Anal. des Harns (3. Aufl.), 180. — (3) Chem. Centr. 1868, 289; im Ausz. Zeitschr. anal. Chem. II, 421. — (4) Jahresber. f. 1862, 627. — (5) J. pr. Chem. LXXXIX, 281; Chem. Centr. 1864, 138; Zeitschr. anal. Chem. II, 279; Bull. soc. chim. VI, 60.

sich bilden kann) wird mit etwas Aether und Salzsäure versetzt, nach 24 Stunden die ausgeschiedene Cholalsäure abfiltrirt, mit Wasser gewaschen, nochmals in heissem Alkohol gelöst und der bei 120° getrocknete Verdampfungsrückstand gewogen. In der von der Cholalsäure abfiltrirten Flüssigkeit bestimmt man durch Schmelzen mit kohlen. Kali und Salpeter den Schwefelgehalt. Da 100 Th. schwefels. Baryt 220,8 Th. Taurocholsäure und 100 Th. Taurocholsäure 79,2 Cholalsäure entsprechen, so läßt sich berechnen, wie viel Taurocholsäure zugegen war, wie viel Cholalsäure von dieser herrührte und (da 100 Cholalsäure 113,9 Glycocholsäure entsprechen) wie viel Glycocholsäure vorhanden war. Die Richtigkeit dieser Bestimmungen läßt sich durch das Drehungsvermögen controliren. Ist  $\alpha$  die beobachtete Drehung in Graden für gelbes Licht bei 0,1 M. Länge des Beobachtungsrohrs,  $m$  der berechnete Gehalt der Flüssigkeit an Taurocholsäure, so ist  $\alpha = \frac{100 \cdot \alpha - m 25,3}{27,6}$  der Gehalt der Flüssigkeit an Glycocholsäure, da die spezifische Drehung der Taurocholsäure (in alkoholischer Lösung an Natron gebunden) = 25°,3, die der Glycocholsäure unter gleichen Verhältnissen = 27°,6 für gelbes Licht ist. Ergiebt die Rotation einen geringeren Werth als die Bestimmung der Cholalsäure, so würden inactive fette Säuren, bei zu hohem Werth die erstere selbst im Gemenge vorhanden sein. Eine Untersuchung der Hundegalle zeigte, wie schon Strecker auf anderem Weg nachwies, nur die Anwesenheit von Taurocholsäure.

Gallenfarbstoff.

H. Huppert (1) macht darauf aufmerksam, daß ähnliche Farbenerscheinungen (blauviolett bis dunkelgrün und gelb), wie sie beim Schichten von Salpetersäure mit einer wässerigen und besonders mit einer alkoholischen Lösung von Gallenpigment beobachtet werden, auch mit anderen

(1) Aus dem Arch. f. Heilkunde IV, 479 in Chem. Centr. 1868, 864.

alkoholischen Auszügen und namentlich mit Alkohol allein auftreten.

R. Fresenius (1) beschreibt eine Vorrichtung zur Apparate. Aufbewahrung titrierter Lösungen von Zinnchlorür. Die Flasche, welche die Lösung enthält, ist mit einem doppelt durchbohrten Caoutchoucstopfen verschlossen, der zwei Röhren (a und b) trägt. Die eine Röhre (a) communicirt mit der äußeren Luft durch 2 U-Röhren, von denen die eine (entferntere) zwischen Asbest geschichteten Phosphor, die andere mit Kalilauge und Pyrogallussäure getränkten Bimsstein enthält. Die Röhre (b) ist mit einem Quetschhahn verschlossen und dient als Heber zum Abziehen der Lösung. — E. Mulder (2) beschreibt die von Ihm angewendete Vorrichtung, um Büretten rasch und genau zu calibriren; G. C. Reischauer (3) eine Vorrichtung zur bequemen Herstellung kleiner Dreifüße und ähnlicher Geräthe aus Glasstäben; Fr. Stolba (4) eine den Quetschhahn in manchen Fällen ersetzende Stahlklemme.

Weil (5) hat einen Apparat zum Filtriren und Auswaschen voluminöser Niederschläge unter schwachem Druck beschrieben; F. Mohr (6) eine verbesserte Ausstüßflasche; C. Stammer (7) einen wenig Wasser erfordernden und sehr wirksamen Tropfenaspirator; J. Röllig (8) einen leicht herstellbaren Gasentwicklungsapparat

- (1) Zeitschr. anal. Chem. II, 57; Chem. Centr. 1863, 1008. — (2) Scheik. Onderz. III. deel, tweede stuk, Onderz. 161. — (3) In der A. 698 angef. Abhandl. — (4) Dingl. pol. J. CLXIX, 182; Zeitschr. anal. Chem. II, 361 (mit Zeichnung). — (5) Aus der Zeitschr. des Vereins deutscher Ingenieure VII, 156 in Zeitschr. anal. Chem. II, 359 (mit Zeichnung); Chem. Centr. 1864, 548. — (6) Zeitschr. anal. Chem. II, 257 (mit Zeichnung); Chem. Centr. 1864, 496. — (7) Dingl. pol. J. CLXIX, 48; Zeitschr. anal. Chem. II, 359 (mit Zeichnung). — (8) Zeitschr. anal. Chem. II, 34 (mit Zeichnung); Russ. Zeitschr. Pharm. II, 352.

**Apparate.** für Kohlensäure, Wasserstoff u. s. w.; V. Regnault (1) hat einen Apparat zur fractionirten Destillation angegeben, mittelst dessen der Gehalt des Steinkohlen- oder Schieferöls an (innerhalb gewisser Temperaturgrenzen siedenden) Kohlenwasserstoffen leicht bestimmt werden kann; Scheeffler (2) einen Apparat, um im Wein und anderen Flüssigkeiten den Alkoholgehalt durch Destillation und Ermittlung des spec. Gew. des Destillats mit Hülfe eines Schwimmeraräometers unmittelbar zu bestimmen. — Gaultier de Claubry und Jacquelain (3) haben über die Anwendbarkeit eines von Fräulein Brossard-Vidal construirten und „*Ebullioscop*“ genannten Instrumentes, zur Bestimmung des Alkoholgehalts von Flüssigkeiten für technische Zwecke durch Ermittlung des Siedepunkts, günstig berichtet.

L. Kessler (4) beschreibt ein neues System von in chemischen Laboratorien wie in der Industrie verwendbaren Abdampf- und Destillations-Apparaten; G. Gore (5) einen Gasofen zur Erzeugung sehr hoher Temperaturen für analytische und andere chemische Zwecke; J. J. Griffin (6) eine Reihe von Gaslampen zum Erhitzen von größeren Mengen von Flüssigkeiten, zum Aufschließen von Mineralien, Schmelzen von Metallen u. s. w.; ferner einen Oel-Lampenofen (7) zum Schmelzen von Metallen in der Weißglühhitze. W. Stein (8) ein Luftbad zum Trocknen von Substanzen im trockenen Luftstrom und

(1) Ann. ch. phys. [3] LXVIII, 409; Zeitschr. anal. Chem. II, 357. — (2) J. pharm. [3] XLIV, 484; Zeitschr. anal. Chem. III, 157. — (3) Aus dem Bull. de la soc. d'encouragement 1863, 516 in Dingl. pol. J. CLXXI, 146 (mit Zeichnung). — (4) Compt. rend. LVI, 94; Instit. 1863, 10. — (5) Chem. News VIII, 2; Phil. Mag. [4] XXVI, 15; Dingl. pol. J. CLXXI, 359; Chem. Centr. 1864, 92 (mit Zeichnung). — (6) Zeitschr. anal. Chem. II, 192 (mit Zeichnungen); vgl. auch Jahrb. f. 1861, 879. — (7) Chem. News IX, 3 (mit Zeichnung). — (8) Aus dem polytechn. Centralbl. 1863, 290 in Zeitschr. anal. Chem. II, 196 (mit Zeichnung).

G. F. Rodwell (1) eine Vorrichtung, durch welche in Apparate.  
einem mit Kohle gefüllten irdenen Tiegel mittelst eines  
Sauerstoffgebläses Porcellanröhren sammt den darin ent-  
haltenen, der Einwirkung von Gasen ausgesetzten, Sub-  
stanzen zur hellen Weissgluth erhitzt werden können.

(1) In der S. 242 angef. Abhandl.





# Technische Chemie.

---

Allgemein-  
nen.

A. W. Hofmann (1) hat, als Berichterstatter der Jury für die Abtheilung chemischer Producte bei der Industrieausstellung zu London im Jahre 1862, und in der Absicht (2), für später wiederkehrende ähnliche Veranlassungen einen Ausgangspunkt und Maßstab des Vergleichs zu liefern, eine umfassende Darlegung des gegenwärtigen Standpunktes der chemischen Industrie und ihrer Entwicklung in dem Jahrzehnt von 1852-1862, meist mit einem Rückblick auf ihre frühere Geschichte gegeben, die jetzt üblichen oder vorgeschlagenen Verfahrungsweisen kritisch besprochen und die Richtungen, in welchen Fortschritte realisirt werden können, angedeutet. — Einzelne diesem gediegenen Berichte entnommene neue Thatsachen sind im Folgenden eingeschaltet.

Metalle  
und Le-  
girungen.  
Gold.

Um den Goldgehalt unbrauchbar gewordener Lösungen von Cyangold-Cyankalium zu gewinnen, empfiehlt R. Huber (3), die Flüssigkeit mit überschüssiger Salzsäure zum Sieden zu erhitzen, den gelbgrünen Niederschlag

(1) International Exhibition 1862. Reports by the Juries. Class II, Section A. Chemical Products and Processes. Reporter A. W. Hofmann. London 1863. — (2) Ebendas., 19. — (3) Dingl. pol. J. CLXVIII, 384; Chem. Centr. 1863, 703.

auszuwaschen, den Goldgehalt des Filtrats durch mehrstündige Digestion mit Zink und Salzsäure zu fällen, beide Niederschläge vereinigt zu trocknen, bei Luftzutritt zu glühen und schließlich mit etwa dem gleichen Gewicht sauren schwefels. Kali's zu schmelzen. Die Schmelze, welche Huber nochmals mit concentrirter Schwefelsäure erhitzt, hinterläßt beim Auslaugen mit siedendem Wasser das Gold vollkommen rein.

Nach Patera (1) läßt sich güldischen Silbererzen der ganze Gehalt an edlen Metallen, deren Extraction nach den bis jetzt üblichen Methoden nicht in einer Operation gelingt, leicht und vollständig durch eine concentrirte, mit Chlor gesättigte Kochsalzlösung entziehen, nachdem das Erz vorläufig geröstet worden ist. Rösner (2) hat die Priorität dieses Verfahrens für sich in Anspruch genommen. Derselbe giebt ferner an, daß sich beim Rösten gold- und silberhaltiger Erze mit Kochsalz Goldoxydnatron-Chlornatrium ( $\text{AuO}_2, \text{NaO} + \text{NaCl}$ ) und Chlorsilber-Chlornatrium bilde, von welchen das erstere in heißer reiner Kochsalzlösung fast unlöslich und bei Gegenwart von basischem Eisenchlorür völlig unlöslich ist; bei Gegenwart von Eisenchlorür soll es sich erheblicher lösen.

Gold und Silber.

Nach J. A. Poumarède (3), welcher Seine Erfahrungen über die Verluste bei der Silbergewinnung in Mexico mitgetheilt hat, findet die Chlorirung bei dem Rösten nach dem (früheren) Freiburger Verfahren nur unter dem Einfluß des beigemengten Quarzes, Feldspaths oder Thons statt; die Gegenwart des Schwefels, sowie die Bildung von schwefels. Salzen oder von Schwefelsäure sind unwesentlich. Erhitzt man ein Gemenge von fein

Silber.

(1) Aus österr. Zeitschr. f. Berg- und Hüttenwesen 1868, Nr. 21 in Dingl. pol. J. CLXIX, 478; Bull. soc. chim. VI, 234. — (2) Dingl. pol. J. CLXX, 154. — (3) Compt. rend. LVII, 94; Dingl. pol. J. CLXXII, 869; Chem. Centr. 1864, 226; im Ann. Instit. 1868, 217 Bull. soc. chim. VI, 70.

gepulvertem trockenem oder feuchtem Quarzsand mit 1 pC. feinertheiltem Silber und 2-3 pC. Kochsalz in einem bedeckten Tiegel eine halbe Stunde zum Rothglühen, so ist alles Silber in (durch Ammoniak ausziehbares) Chlorsilber verwandelt. Schwefelsilber, -blei und -kupfer gehen bei gleicher Behandlung ebenfalls in die Chlorverbindungen über.

Gold- und  
Silber-  
legirungen.

C. D. Abel (1) wurde in England die Darstellung verschiedener Silber-Kupfer-Cadmiumlegirungen, sowie von Gold-Cadmium-, Gold-Silber-Cadmium-, und Gold-Silber-Kupfer-Cadmiumlegirungen patentirt. Die ersteren enthalten beispielsweise Ag 980, Cu 15, Cd 5 Th.; — Ag 800, Cu 20, Cd 180 Th.; — Ag 500, Cu 30, Cd 470 Th.; die letzteren Au 750, Ag 166, Cd 40 Th.; — Au 750, Ag 125, Cd 125 Th.; — Au 746, Ag 114, Cd 43 Th. — Die Metalle sollen in einem bedeckten Kohlentiegel zusammengeschmolzen und sodann im Graphittiegel mit Holzkohle oder mit Holzpulver und Borax umgeschmolzen werden; im Falle eines erheblichen Cadmiumverlustes ist nochmaliges Umschmelzen mit einem Ueberschuß von Cadmium nothwendig. Ueber die Eigenschaften aller dieser Legirungen ist nur angegeben, daß sie sich hämmern und zu Draht ziehen lassen und zu Juwelierarbeiten geeignet sind; die goldhaltigen haben eine eigenthümliche grünliche Farbe.

Zink.

C. Gatellier (2) hat die Anwendung glasierter Röhren zur Destillation des Zinks vortheilhaft gefunden; unglasirte halten erhebliche Mengen von Zink zurück.

Blei, Anti-  
mon.

Die bei dem Verschmelzen der meisten Bleierze fallende Schlacke liefert bei der Reduction sprödes antimonhaltiges Blei. Der Antimongehalt derselben wird gegen-

(1) Aus London Journal of arts, Januar 1868, 11 in Dingl. pol. J. CLXVII, 288 und hieraus in Chem. Centr. 1868, 688. — (2) Ann. min. [6] II, 145; Dingl. pol. J. CLXVIII, 278.

wärtig nach einem von Richardson (1) herrührenden Verfahren auf die Weise beseitigt, daß in das in einem gußeisernen Kessel geschmolzene Metall ein Strom von überhitzter Luft eingeleitet wird. Indem sich das Antimon mit einem kleinen Theil des Blei's oxydirt und als erdiger Schaum an die Oberfläche begiebt, bleiben 95 pC. des geschmolzenen Metalls als weiches Blei zurück. Unter Zusatz von einigen Procenten Soda im Reductionsofen eingeschmolzen, liefert die hierbei erhaltene Schlacke ein antimonreicheres Blei, das derselben Behandlung unterworfen wird. Der Antimongehalt findet sich fast vollständig in der zuletzt fallenden Schlacke concentrirt und steigt auf nahezu 50 pC. in dem daraus ausgeschmolzenen Metall, das unmittelbar zur Stereotypie oder zu geringen Buchdruckerletten verwendbar ist.

Nach Fr. Storer (2) lassen sich die zum Panzern Verkupfertes Eisen. der Seeschiffe bestimmten Eisenplatten durch bloßes Eintauchen in stark erhitztes geschmolzenes Kupfer mit einer fest haftenden Schicht dieses Metalls überziehen, wenn ihre Oberfläche sorgfältig gereinigt war. Solche überkupferte Eisenplatten sollen vom Meerwasser nicht angegriffen werden.

Eine unter dem Namen „Talmi Gold“ im Handel vorkommende, zu Schmucksachen dienende Legirung fand Sauerwein (3) aus Cu 86,4; Zn 12,2; Sn 1,1; Fe 0,3 pC. zusammengesetzt.

Kupfer-  
legirungen.

X

A. Commaille (4) hat eine größere Zahl antiker römischer Münzen untersucht. Er ordnet dieselben in acht Gruppen, je nachdem sie enthalten: I. Reines oder fast

(1) Chem. News VIII, 164; Rép. chim. appliquée V, 476. — (2) Rép. chim. appliquée V, 99. — (3) Dingl. pol. J. CLXX, 154; J. pr. Chem. XC, 808; Chem. Centr. 1863, 882. — (4) J. pharm. [8] XLIV, 5 mit ausführlicher Beschreibung des Gepräges; ohne diese Beschreibung in Chem. Centr. 1864, 559.

Kupfer-  
legirungen.

reines Kupfer; II. Kupfer und Zink; III. Kupfer und Blei; IV. Kupfer und Zinn; V. Kupfer, Zinn und wenig Blei; VI. Kupfer, Blei und wenig Zinn; VII. sind verzinn- und VIII. silberhaltige Münzen. Zur I. Gruppe gehören: 1) Augustus, Weihmünze, Gewicht 9,12 Grm. 2) Augustus, Gew. 7,3 Grm. 3) Claudius I., Gew. 8,6 Grm. 4) Vespasian, Gew. 10,9 Grm. 5) Marc Aurel, Gew. 9,6 Grm. 4) und 5) enthalten Spuren von Zinn, 1) Spuren von Zinn und Blei.

Die übrigen sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt.

	II.	III.		IV.		V.		
Regent	6) Titus	7) Galerius Maxi- mian	8) Theodo- sius	9) —	10) Dom- itian	11) —	12) —	13) Helio- gabal
Gewicht in Grm.	—	2,525	1,175	8,75	9,825	7,850	11,50	9,95
Cu . .	96,06	98,87	98,80	96,62	98,92	89,24	94,00	87,42
Zn . .	2,71	—	—	—	—	—	—	—
Pb . .	—	1,08	1,70	Spur	—	0,94	2,26 <sup>2)</sup>	6,21
Sn . .	— <sup>1)</sup>	—	Spur	3,88	1,08	9,82	8,74	6,37
Fe . .	0,85	—	—	—	—	—	Spur	—
	99,62	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

<sup>1)</sup> Spuren von Antimon. — <sup>2)</sup> mit vermutheten Spuren von Wismuth.

	V.							
Regent	14) Pupie- nus	15) Otacilia (Phi- lipp I)	16) Aure- lian	17) Aure- lian	18) Probus	19) Diocle- tian	20) Maximi- anus Hercules	21) Maxen- tius
Gewicht in Grm.	3,125	10,30	3,80	2,65	2,40	2,65	—	6,35
Cu . .	88,05	89,07	91,90	93,53	94,00	95,84	Nicht bestimmt	88,72
Sn . .	7,23	7,62	5,68	3,43 <sup>1)</sup>	3,75 <sup>2)</sup>	2,23	—	5,85
Pb . .	4,72	3,31	2,42	3,04	2,25	1,93	—	5,43
	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	—	100,00

<sup>1)</sup> mit Spuren von Gold und Eisen. — <sup>2)</sup> mit Spuren von Gold.

	V.		VI.					
	22)	23)	24)	25)	26)	27)	28)	29)
Regent	Faustina (Marco Aurel)	Antonin	—	Antonin	Commo- dus	Gor- dian II.	Phi- lipp I.	Phi- lipp II.
Gewicht in Grm.	—	—	40,40	18,0	22,45	14,25	18,80	18,65
Cu . .	Nicht bestimmt	Nicht bestimmt	69,65	84,32	88,10	80,00	80,96	74,11 <sup>1)</sup>
Sn . .			5,98	6,18	4,70	9,10	8,80	6,94
Pb . .			24,27	9,50	7,20	10,90	10,24	18,95
			100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

<sup>1)</sup> mit Spuren von Zink.

	VI.					VII.	VIII.	
	30)	31)	32)	33)	34)	35)	36)	37)
Regent	Constan- tin I. ?	Constan- tin II. ?	Constan- tin II. ?	Justi- nian ?	Juba II. <sup>1)</sup>	Probus	Volusia- nus	Posthu- mus
Gewicht in Grm.	2,50	1,825	2,10	3,165	6,75	3,56	3,65	3,25
Cu . .	94,64	87,96	88,55	84,53	68,52	98,74	66,82	82,62
Sn . .	1,56	4,35	1,42	6,82	3,48	1,26 <sup>2)</sup>	—	—
Pb . .	3,80	7,69	14,76	8,65	28,00	Spur	Spur	—
Ag . .	—	—	—	—	—	—	33,18	17,38
Fe . .	—	—	0,27 <sup>3)</sup>	—	Spur	—	—	—
	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

<sup>1)</sup> mauritanische Denkmünze. — <sup>2)</sup> mit Spuren von Kobalt. — <sup>3)</sup> von der Verzinnung.

Lewis Thompson (1) fand in verschiedenen Sorten Nickel.  
des im Handel vorkommenden Nickelmetalls nur 76 bis  
höchstens 86 pC. Nickel. Ein reineres, 88 pC. Nickel ent-  
haltendes Product wird nach Ihm gewonnen, indem man  
gerösteten Nickelglanz mit der Hälfte seines Gewichtes  
Kalkstein in einem mit Gebläse versehenen Kupolofen ein-

(1) Aus London Journal of arts, Februar 1868, 65 in Dingl. pol. J. CLXX, 41, wo für das spec. Gew. die Zahl 8,575 gegeben ist; aus la Technologiste 1868, 387 durch polytechn. Centralbl. 1868, 1222, wo sich die Zahl 9,575 findet, in Chem. Centr. 1868, 956; Rép. chim. appliquée V, 475; ferner aus Dingl. pol. J. CLXX, 41 nochmals in Chem. Centr. 1864, 236.

schmilzt; die flüssige Schlacke bildet sich aus dem zugesetzten Kalk und dem Gehalt des Erzes an Kieselsäure und Eisenoxyd. — Reines Nickel, durch Reduction des Oxyduls mittelst Wasserstoff dargestellt und mit Borax eingeschmolzen, hat nach Thompson das spec. Gew. 8,575 (1); es besitzt eine so große Hämmerbarkeit, daß es dünn wie Zinnfolie ausgewalzt werden kann. Thompson giebt noch an, daß die schwefels. Ammoniakdoppelsalze des Kobalts und Nickels in einer schwach angesäuerten gesättigten Lösung von schwefels. Ammoniak in der Kälte unlöslich sind und empfiehlt dieses Verhalten zur Scheidung der beiden Metalle von Kupfer, Eisen, Mangan und Zink.

Eisen, Roheisen.

Feinzertheiltes, zur Fällung des Kupfers, zur Reduction des Nitrobenzols und zu ähnlichen Anwendungen geeignetes Eisen stellt G. Bischof (2) durch Glühen von pulverigem Eisenoxyd oder gebrauchter Eisenfeile mit Kohle, unter Vermeidung des Schmelzens dar.

F. Boulanger und J. Dulait (3) haben Verbesserungen in dem Hochofenproceß, insbesondere für reiche und schwer reducirbare Eisenerze beschrieben. Th. von Goren (4) hat einige Roheisensorten von Blansko in Mähren, sowie einige mährische Eisenerze analysirt. Wir können, da weder über die Eigenschaften des Roheisens, noch über den Zusammenhang zwischen den Erzen und dem Metall Näheres angegeben ist, nur auf die Mittheilung hinweisen.

W. Crossley (5) hat Seine Bedenken gegen die Annahme, daß der Kohlenstoff im Roheisen in zwei verschiedenen Zuständen enthalten sei, mitgetheilt. Es gelang ihm nie, ausgeschiedenen Graphit in grauem Roheisen

(1) Vgl. die vorstehende Literatur. — (2) Chem. News VIII, 223; Dingl. pol. J. CLXXII, 468; Chem. Centr. 1864, 734. — (3) Aus Revue universelle VI, 57 durch polytechn. Centralbl. 1868, 68 in Chem. Centr. 1868, 874. — (4) Chem. Centr. 1868, 688. — (5) Chem. News VIII, 89.

wahrzunehmen, und der Rückstand, welchen dasselbe bei der Behandlung mit Säuren hinterläßt, zeigte ihm immer die Form und das Volum der angewandten Stücke. Auch fand Crossley in Roheisen aus demselben Erze, mochte es als graues oder als weißes erblasen sein, immer denselben Gehalt an Kohlenstoff (z. B. 3,91 pC. für graues, 3,87 pC. für weißes). Er glaubt die Schwierigkeiten, auf welche die gegenwärtig angenommene Ansicht stößt, durch die Annahme zu beseitigen, daß zwei verschiedene Carburete des Eisens existiren, von welchen das an Kohlenstoff reichere grau und weich, das daran ärmere weiß und hart ist. Im Roheisen sind diese beiden Carburete gemengt enthalten, vielleicht mit einem Ueberschuß von Eisen, oder Verbindungen desselben mit Silicium, Mangan und anderen Stoffen; freier Kohlenstoff ist jedoch kein wesentlicher Bestandtheil des Roheisens. Demnach rührt die Farbe des grauen Roheisens nicht von ausgeschiedenem Graphit her, sondern von diesem grauen Carburet, dessen leichte Zersetzbarkeit auch die Abscheidung von Graphit erklären kann, wenn dieselbe überhaupt stattfindet, was nach Crossley jedoch nur in sehr geringem Grade der Fall ist. (Graues Roheisen vergleicht Derselbe bezüglich seiner Beständigkeit mit ölbildendem Gas, weißes mit Grubengas.) — Als für die Richtigkeit seiner Ansicht sprechend, führt Crossley außer anderen Erscheinungen, bezüglich deren wir auf seine nicht ganz klare Mittheilung verweisen, noch an, daß graues Roheisen, im wohl verschlossenen Graphittiegel anhaltend bei Weißglühhitze geschmolzen, wohl seine Beschaffenheit (insofern es in geflecktes Eisen übergeht), aber nicht seinen Kohlenstoffgehalt ändert.

H. Caron (1) hat den Einfluß untersucht, welchen

(1) Compt. rend. LVI, 828; Instit. 1863, 132; J. pr. Chem. LXXXIX, 504; Chem. Centr. 1863, 552; Dingl. pol. J. CLXVIII, 380; Chem. News VII, 245.



**Roheisen.** ein Mangangehalt des Roheisens auf das Affiniren desselben hat. Er stellte aus gutem Stabeisen und reiner Holzkohle Roheisen dar und verwandelte drei besondere Proben desselben durch Einschmelzen mit Phosphoreisen, Schwefeleisen und Siliciumeisen in Metalle von bekanntem Gehalt an Schwefel, Silicium und Phosphor; Er untersuchte dann, welche Veränderung dieselben erfuhren, wenn sie wiederholt für sich, oder mit Eisenoxyd, oder mit 6 pC. metallischem Mangan (1) umgeschmolzen wurden. Das Ergebnis Seiner Versuche fasst Caron in folgenden Sätzen zusammen: Der Phosphorgehalt des Roheisens wird weder durch wiederholtes Umschmelzen mit Eisenoxyd, noch durch Schmelzen mit Mangan beseitigt; Silicium kann durch Mangan zum größten Theil entfernt werden, wenn die Wirkung desselben durch Affiniren unterstützt wird; der Schwefelgehalt geht dagegen leicht und vollständig mit dem Mangan in die Schlacke. — Eine weitere Wirkung des Mangans besteht nach Caron darin, daß der freie Kohlenstoff des Roheisens in Verbindung tritt. Graues Roheisen wird durch Zusatz einer gewissen Menge von Manganmetall in weißes verwandelt; Stahl erhält durch kleine, 0,5 pC. nicht übersteigende Mengen von Mangan (bei größerem Zusatz wird er krystallinisch und brüchig) die charakteristischen Eigenschaften eines guten Stahls in hohem Grade; insbesondere wird er dadurch schweißbar, wenn er dies vorher nicht gewesen ist. — In einer weiteren Mittheilung (2) bespricht Caron, daß die Elimination des Phosphors aus dem Roheisen auch in keiner anderen Weise gelingt; es wird vielmehr, wie Ihm besonders mit phosphors. Kalk angestellte Versuche ergaben,

(1) Dieses Manganmetall enthielt Fe 1,0; C 5,5; Si 0,5; Mn 98,0 pC. Ueber die Darstellung desselben wird Caron später berichten. —  
(2) Compt. rend. LVII, 167; Instit. 1868, 225; Rép. chim. appliquée V, 295; Bull. soc. chim. VI, 319; J. pr. Chem. XC, 474; Dingl. pol. J. CLXIX, 849; Chem. Centr. 1864, 190.

die ganze Menge dieses Metalloids, welche als phosphorhaltiges Salz in den Zuschlägen oder dem Reductionsmittel enthalten ist, reducirt und von dem Eisen aufgenommen. Caron hebt hervor, daß aus diesem Grunde große Vorsicht nicht nur in der Wahl der Zuschläge, sondern auch der Holzkohle geboten ist, insoferne der Phosphorsäuregehalt der letzteren (die Asche von Hagebuchen ergab 9-10 pC.) zuweilen schon hinreiche, schlechtes Eisen zu liefern.

Bekanntlich wird aus einem passend gewählten Gemenge von schwefelhaltigem und phosphorhaltigem Roheisen Stabeisen erhalten, welches weniger kalt- oder rothbrüchig ist, als das aus jeder Eisensorte für sich dargestellte. Der Grund dieser Erscheinung liegt nach Caron (1) nicht darin, daß Schwefel und Phosphor, wie angenommen worden ist, auf einander reagiren und in einer gasförmigen oder festen Verbindung abgeschieden werden, sondern nur in der Vertheilung dieser schädlichen Metalloide in einer größeren Masse des Metalls. Caron fand, als Er ein solches aus schwefelhaltigem und phosphorhaltigem zusammengeschmolzenes Roheisen einer affinirenden Schmelzung mit Eisenoxyd unterwarf, keine merkliche Verminderung des Schwefel- und Phosphorgehaltes; bei nochmaligem Umschmelzen mit 6 pC. Manganmetall sank der Schwefelgehalt von 0,51 pC. auf 0,15 pC.; der Phosphorgehalt blieb ungeändert. Solches Eisen ist demnach gleichzeitig kalt- und rothbrüchig, aber in geringerem Grade als das aus den einzelnen Roheisensorten erhaltene.

H. Caron (2) hat durch weitere Versuche den Einfluß der Zuschläge auf den Mangangehalt des aus manganhaltigen Erzen erblasenen Roheisens festzustellen gesucht.

(1) Compt. rend. LVI, 1017; Instit. 1863, 165; J. pr. Chem. XC, 475; Dingl. pol. J. CLXIX, 38. — (2) Compt. rend. LVII, 786; Instit. 1863, 355; Rép. chim. appliquée V, 472; Chem. Centr. 1864, 285; Dingl. pol. J. CLXXI, 56; Chem. News IX, 85.

**Roheisen.** Er erhielt bei der Reduction von Spatheisenstein (von der Zusammens.  $\text{FeO}$ ,  $\text{CO}_2$  71,0;  $\text{MnO}$ ,  $\text{CO}_2$  13,3;  $\text{MgO}$ ,  $\text{CO}_2$  11,2;  $\text{CaO}$ ,  $\text{CO}_2$  0,2;  $\text{SiO}_2$  4,3 pC.) mit Holzkohle im Kohlentiegel unter Anwendung verschiedener Zuschläge die nachstehenden Resultate :

Zuschlag		Roheisen			
Bezeichnung	Angew. für 100Th. Erz	Farbe	Procentgehalt		
			an Man- gan	an Sil- cium	
Kohlens. Kalk	10 Th.	Weiss	7,98	0,05	bei gleicher Reductions- temperatur
" "	5	"	6,82	0,08	
Flusspath . .	5	Gefleckt	4,70	0,80	
Kieselige Erde	5	Grau	8,81	0,55	
" "	10	Sehr grau	2,25	0,76	b. sehr niedriger Temperatur b. sehr hoher Temperatur.
" "	5	Grau	8,90	0,50	
" "	5	Grau	2,10	0,75	

Der Mangangehalt des Roheisens steigt demnach mit der Vermehrung des Kalks im Zuschlag, er sinkt mit der Zunahme der Kieselsäure, sowie bei sehr hohen Temperaturen. Zugleich geht aus diesen Versuchen hervor, daß der Siliciumgehalt um so höher ausfällt, je niedriger der Mangangehalt ist, und daß ein vorwiegend kalkiger Zuschlag weisses, ein vorwiegend kieseliger graues Roheisen giebt.

E. Riley (1) hat mittelst eines besonderen analytischen Verfahrens (vgl. S. 678) in verschiedenen Sorten von gutem Roheisen, das aus titanhaltigen Erzen erblasen war, 0,5 bis 1,1 pC. Titan nachgewiesen. Er vermuthet, daß das Titan entweder als Eisenlegirung oder unverbunden und amorph im Eisen enthalten ist; die rothen Titanwürfel konnte Er in diesem niemals auffinden, obschon dieselben sich um so reichlicher in den Oefen ansammeln, je besser das erblasene Eisen ist. Da solches titanhaltiges

(1) Chem. Soc. J. [2] I, 387; Chem. News VIII, 225, 228, 261; Sill. Am. J. [2] XXXVII, 126; Chem. Centr. 1864, 229.

Eisen vorzüglichen Stahl liefert, so schließt Riley (ob-  
 schon Er in dem Stahl kein Titan nachweisen konnte),  
 daß das Titan in seiner Wirkung dem Mangan analog ist.  
 — Ein erheblicher Titansäuregehalt der Erze erschwert  
 übrigens das Einschmelzen und macht einen reichlicheren  
 Zusatz von leicht schmelzbaren Silicaten nothwendig.

L. Thompson (1) hat den von anderer Seite schon  
 gemachten Vorschlag (2), das Krystallinischwerden des  
 Schmiedeeisens durch einen Zusatz von (1 pC.) reinem  
 Nickel zu verhüten, wiederholt.

Schmiede-  
 eisen.

De Cizancourt (3) hat das Bessemer'sche Ver-  
 fahren der Stahlbereitung beschrieben, die Vorgänge wäh-  
 rend der verschiedenen Phasen desselben erörtert und Be-  
 trachtungen über Stahlbildung im Allgemeinen mitgetheilt.  
 Wir können aus Seiner hierauf bezüglichen umfangreichen  
 Abhandlung nur Folgendes hervorheben. Stahl und Roh-  
 eisen enthalten nach de Cizancourt im geschmolzenen  
 Zustande eine mit der Temperatur veränderliche Menge  
 von Gasen gelöst, welche bei der Abkühlung bis zum  
 Eintritt des teigigen Zustandes erhalten bleiben, später  
 aber theils entweichen, theils, und zwar besonders bei har-  
 tem, weniger bei weichem Stahl, durch Einwirkung auf  
 die Bestandtheile des Metalls gebunden werden. Bei dem  
 Erhitzen des festen Stahls erscheinen sie wieder, sobald  
 der teigige Zustand erreicht ist. Auf die Beschaffenheit  
 des Metalls üben diese Gase den wesentlichsten Einfluß;  
 bestehen dieselben nur aus Kohlenoxyd und Stickstoff, so  
 ist der Stahl dehnbar; er läßt sich dagegen nicht oder  
 nur schwierig bearbeiten, wenn er Kohlensäure oder Sauer-  
 stoff aufgenommen hatte. Diese Erscheinung tritt bei dem

Stahl.

(1) Aus Le Technologiste, Juni 1863, 450 durch polytechn. Centralbl.  
 1863, 1172 in Dingl. pol. J. CLXIX, 474. — (2) Jahresber. f. 1861,  
 896. — (3) Ann. min. [6] IV, 225; kurzes Résumé in Compt. rend.  
 LVII, 316; Instit. 1863, 268; Chem. Centr. 1864, 196; Dingl. pol. J.  
 CLXXII, 223.

**Stahl.** Bessemer'schen Verfahren in der letzten Phase ein, wenn die leuchtende Flamme verschwunden ist und die gleichzeitige Oxydation des Eisens, Schwefels und Phosphors beginnt; der alsdann erfolgende Zusatz von Roheisen hat den doppelten Zweck, dem Eisen einen gewissen Kohlenstoffgehalt zu geben und den gelösten Sauerstoff durch Kohlenoxyd zu ersetzen. — Die Elasticität des gehärteten Stahls sowie dessen Volumzunahme leitet de Cizancourt von dem durch die plötzliche Abkühlung bewirkten Einschluss dieser gespannten Gase ab, die Härte und Brüchigkeit desselben von dem glasigen Zustande des Metalls. Das Anlassen und die darauf folgende langsame Abkühlung bewirken einerseits ein theilweises Entweichen oder die chemische Bindung dieser eingeschlossenen Gase, andererseits leiten sie eine beginnende Krystallisation des Metalls ein. Zur Stahlbildung vorzugsweise taugliches Eisen ist demnach solches, dessen moleculare Beschaffenheit diese Auflösung und Bindung des Kohlenoxydes zulässt und das zur Abscheidung von Graphit nicht geneigt ist. Diejenigen Eisensorten, welchen diese Eigenschaften fehlen, liefern nach de Cizancourt nur unächten Stahl, bei dessen Bildung vielleicht Stickstoff und andere Metalle betheiligt sind.

A. v. Waltenhofen (1) hat auf die Annahme, dass die magnetische Inductionsfähigkeit eines Stahls seiner Härte umgekehrt proportional ist, ein Verfahren zur vergleichenden Bestimmung der Härte verschiedener Stahlarten gegründet und das Ergebniss einer Reihe solcher Bestimmungen, bei welchen die Härte eines Wolframstahls = 100 gesetzt ist, mitgetheilt.

**Wolfram-  
legirungen.**

Caron (2) hat über die Eigenschaften, welche Eisen und Bronze durch kleine Zusätze von Wolfram annehmen, Folgendes mitgetheilt. Stahl erhält durch Einschmelzen

(1) Dingl. pol. J. CLXX, 201. — (2) Ann. ch. phys. [3] LXVIII, 148.

mit reducirtem Wolfram (1) größere Härte und besonders größere Zähigkeit, und zwar schon bei einem Zusatz von 1 bis 2 pC. in einem für die Anwendung zu Feilen und ähnlichen Instrumenten genügenden Grade. Guter Cementstahl gab beim Einschmelzen mit 5 pC. Wolfram ein Metall von ungewöhnlicher Härte, welche beim Anlassen etwas verringert, durch die Operation des Härtens aber so gesteigert wurde, daß sie der des härtesten weißen Roheisens gleich kam. Durch Zusammenschmelzen von 200 Th. Cementstahl, 800 Th. Stabeisen und 20 Th. reducirtem Wolfram erhielt Caron weichen (beim Härten nur zäher werdenden) Gussstahl, der sich in der Kälte zu Röhren von beliebiger Wandstärke ausziehen ließ; bei geringerem Zusatz von Stabeisen näherte sich das Product in seinen Eigenschaften dem harten Wolframstahl. Der größere Theil des Wolframs scheint übrigens in die Schlacke zu gehen, da Caron in dem von ihm dargestellten harten Stahl nur 0,28 pC., in einem vorzüglichen weichen 0,23 pC. Wolfram fand. Auf dem Bruch zeigt wolframhaltiger Stahl ein gleichförmiges feines und glänzendes Korn, von eigenthümlich moirirtem Ansehen, woran er sogleich erkannt wird. — Auch Roheisen erhält nach Versuchen von Tresca, welche Caron anführt, durch einen Wolframgehalt von 0,125 pC. bis 1 pC. größere Härte und Zähigkeit (2). —

(1) Dieses reducirte Wolfram wird durch heftiges Glühen von gepulvertem und zur Beseitigung des Arsen- und Schwefelgehaltes abgeröstetem Wolframmineral mit überschüssiger Holzkohle erhalten. —

(2) Auch nach Versuchen von Le Guen (Compt. rend. LVI, 598; Instit. 1868, 109; Ann. ch. phys. [3] LXIX, 280; Dingl. pol. J. CLXVIII, 281; im Ausz. J. pr. Chem. XC, 473) nimmt graues Roheisen durch Hineinnehmen mit kleinen Mengen gepulverten Wolframminerals größere Zähigkeit und Härte an. Das Maximum der Zähigkeit,  $\frac{4}{5}$  derjenigen des ursprünglichen Roheisens betragend, wurde für dieses Eisen bei einem Zusatz von 2,5 pC. erreicht; bei größerem Zusatz (8 pC.) steigerte sich die Härte, die Zähigkeit nahm jedoch wieder ab. Wolframhaltiges Roheisen behält seine Eigenschaften auch nach wiederholtem Umschmelzen. Le Guen fand den Wolfram von Zinnwalde zu dieser

Wolfram-  
legierungen.

Bronze und Kupfer gaben dagegen abweichende Resultate. Zwar wird auch die Härte der Bronze (Kanonenmetall) durch einen Zusatz von reducirtem Wolfram gesteigert, wenn die geschmolzene Mischung rasch abgekühlt wird (es betrug z. B. bei einem Zusatz von 5 pC. die Härte 115,4, wenn die der ursprünglichen Bronze = 100 gesetzt wird; bei größerem Zusatz wurde sie wieder verringert und die Härte des Eisens wurde überhaupt nicht erreicht), allein diese Veränderung in den Eigenschaften scheint nur von der Interposition des Wolframmetalls abhängig zu sein, welches sich bei langsamer Abkühlung in Folge seiner größeren Schwere zu Boden senkt. Reines Kupfer und reines Zinn zeigen bei dem Zusammenschmelzen mit reinem Wolframmetall dasselbe Verhalten, aus welchem Caron schließt, daß letzteres sich mit Kupfer und Zinn nicht legire. Eine Bestätigung dieser Ansicht sieht Derselbe darin, daß die Legirungen von Eisen, Kobalt und Nickel mit Wolfram bei der Behandlung mit Säuren Wolframsäure zurücklassen, während bei wolframhaltiger Bronze (Kupfer, Zinn) ein Rückstand von Wolframmetall bleibt.

Aluminium.

A. Stevart (1) hat über die Gewinnung des Aluminiums in der Fabrik zu Salyndre (Dép. du Gard) Mittheilung gemacht. Wir entnehmen derselben, daß die erforderliche reine (eisenfreie) Thonerde dort aus natürlichem Thonerdehydrat (von der Zusammensetzung  $\text{Al}_2\text{O}_3$  60;  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  25;  $\text{SiO}_2$  3;  $\text{HO}$  12) durch schwaches Glühen mit kohlens. Natron, Auslaugen und Einleiten eines Kohlensäurestroms in die Auflösung des Thonerdenatrons gewonnen und daß die Zerlegung des Chloraluminium-Chlornatriums durch Natrium in einem Flammenofen unter Zusatz von Kryolith als Flussmittel ausgeführt wird.

Anwendung geeigneter als den von Limoges, obgleich der letztere zur möglichsten Beseitigung des Schwefel- und Arsengehaltes geröstet war. — (1) Aus Revue universelle des mines 1868, XIV, 61 in Dingl. pol. J. CLXXI, 51.

E. Sonstadt (1) hat ein Verfahren zur Darstellung von reinem Magnesium beschrieben, welches ihm in England patentirt wurde. Da Derselbe, wie vor ihm Deville (2), beobachtet hat, daß das aus dem Ammoniakdoppelsalz erhaltene Chlormagnesium immer ein stickstoffhaltiges, nicht luftbeständiges Metall liefert, so wendet er nur (völlig eisen- und schwefelsäurefreies) Chlormagnesium-Chlor-natrium oder -Chlorkalium zur Zersetzung mittelst Natrium an und führt diese in einem eisernen Tiegel aus. Das Metall wird durch Umschmelzen mit wasserfreiem Chlormagnesium (erhalten durch Erhitzen des wasserhaltigen Salzes in einem Strom von trockenem Salzsäuregas) oder, nach einer späteren Verbesserung (3), durch Destillation gereinigt. Der zu diesem Zweck angewandte, in der Mittheilung durch Zeichnung verdeckte Apparat besteht aus zwei schmiedeeisernen, durch ein eisernes Rohr verbundenen und luftdicht verschließbaren Tiegeln, von welchen der obere in einen Ofen eingesetzt als Destillationsgefäß, der untere als Recipient dient. Sie sind mit Oeffnungen zum Durchleiten von Gasen versehen und werden vor der Destillation mit Wasserstoff gefüllt; während der Destillation, welche die stärkste Hellrothglühhitze erfordert, können diese Oeffnungen theilweise oder ganz geschlossen werden. — Sonst enthält die Mittheilung Nichts (auf Magnesium Bezügliches) Neues; auch scheint diese Methode noch nicht auf den Betrieb im Großen berechnet zu sein, da zum Entwässern und Schmelzen sowohl des Doppelsalzes wie des reinen Chlormagnesiums Platintiegel in Anwendung kommen.

X

---

(1) Chem. News VII, 294, 805; VIII, 4, 10; Dingl. pol. J. CLXIX, 442; Chem. Centr. 1864, 527. — (2) Vgl. S. 191 dieses Berichtes. — (3) Chem. News VIII, 28, 42.



Säuren,  
Alkalien,  
Salze.  
Schwefel-  
säure.

R. Weber (1) hat folgende, für die Theorie des Schwefelsäurebildungsprocesses nicht unwichtige Beobachtungen mitgetheilt. Die Bleikammerkrystalle lösen sich unzersetzt in concentrirter englischer Schwefelsäure und selbst in verdünnterer bis zum spec. Gew. 1,55; die Lösung in concentrirter Säure läßt sich unverändert destilliren. Untersalpetersäure löst sich in concentrirter Schwefelsäure, deren spec. Gew. nicht unter 1,7 liegt, ohne Färbung auf; Säure von spec. Gew. 1,55 wird gelb, solche von 1,49 grüngelb, vom 1,41 intensiv grün, und von 1,31 blau gefärbt, die letztere entwickelt zugleich Stickoxyd. Schweflige Säure zersetzt die Lösung der Bleikammerkrystalle in englischer Schwefelsäure nur unvollständig. (auf Zusatz von Wasser erfolgt sogleich Entwicklung brauner Dämpfe), die Lösung der Untersalpetersäure in Schwefelsäure vom spec. Gew. 1,55 und in verdünnterer wird dagegen durch schweflige Säure unter heftiger Entwicklung von Stickoxydgas zerlegt. Auch eine Mischung von concentrirter Schwefelsäure mit reiner concentrirter Salpetersäure wird durch schweflige Gas nur so weit verändert, daß die Salpetersäure in salpetrige Säure übergeht, welche mit der Schwefelsäure verbunden bleibt; Mischungen mit verdünnterer Schwefelsäure werden dagegen mehr oder weniger leicht zersetzt. Weber hebt hervor, daß in Folge dieses Verhaltens die Untersalpetersäure sich in dem Schwefelsäurebildungsprocess mit der verdünnteren Schwefelsäure in salpetrige Säure und Salpetersäure umsetzen muß, von welchen die erstere wieder durch die schweflige Säure zu Stickoxyd reducirt wird.

O. Siemens (2) hat Andeutungen gegeben, wie die Schwefelsäure des Gypses auf einem einfachen Wege nutzbar gemacht werden kann. Leitet man einen Strom von

(1) Aus der Zeitschr. des Vereins deutscher Ingenieure in Dingl. pol. J. CLKVII, 453. — (2) Dingl. pol. J. CLKIX, 207; Chem. Centr. 1863, 1023; Rép. chim. appliquée V, 466.

Wasserdampf durch ein geschmolzenes Gemenge von 1 Th. Kochsalz und 2 Th. schwefels. Kalk, so erhält man eine reichliche Entwicklung von Salzsäure, schwefliger Säure und Schwefelwasserstoff; in dem Entwicklungsgefäß bleibt ein aus (sogenanntem) basischem Schwefelcalcium, Aetznatron, unzersetztem Chlornatrium und geringen Mengen von Schwefelnatrium, unterschwefligs. und schwefligs. Natron bestehender Rückstand. Die Bildung von Schwefelwasserstoff kann durch gleichzeitige Anwendung von Kohlensäure und Wasserdampf vermieden werden; in diesem Falle tritt jedoch noch vor der vollständigen Zerlegung des schwefels. Kalks heftiges Aufwallen in der geschmolzenen Masse ein, wodurch Explosionen veranlaßt werden.

Schwefel-  
säure.

Th. Macfarlane (1) hat den Vorschlag gemacht, Schwefelsäure und Salzsäure durch Zusammenleiten von Chlor, schwefliger Säure und Wasserdampf in mit Coaks gefüllte Condensatoren darzustellen. Die beiden Säuren sollen dann durch Destillation getrennt werden. C. Schrader (2) beschrieb die Darstellung des schwefels. Natrons und der Salzsäure in Sodafabriken; J. W. Kynaston (3) machte Mittheilung über ein Verfahren, um den Betrag der verdichteten Salzsäure in Sodafabriken zu bestimmen.

Salzsäure.  
Schwefels.  
Natron.

A. Scheurer-Kestner (4) hat weitere Studien über die Theorie des Leblanc'schen Verfahrens veröffentlicht. Er fand, daß, wenn einerseits rohe Soda und andererseits eine Mischung äquivalenter Mengen von Einfach-Schwefelcalcium und kohlens. Natron unter gleichen Umständen mit Wasser behandelt werden, die Lösungen ganz dieselben Mengen von Schwefelnatrium enthalten. Da über-

Soda.

(1) Aus The Canadian Naturalist 1863, Februar in Sill. Am. J. [2] XXXVI, 269; Chem. Centr. 1864, 268. — (2) Aus Zeitschr. des Vereins deutscher Ingenieure VI, 485 in Dingl. pol. J. CLXX, 188. — (3) Chem. News VIII, 269, 298. — (4) Compt. rend. LVII, 1013; Chem. Centr. 1864, 269.

**Soda.** dießs Einfach-Schwefelnatrium sehr schwerlöslich ist (nach Scheurer-Kestner's Versuchen erfordert 1 Theil der mit Alkohol gewaschenen Verbindung 12500 Th. Wasser bei 12°,6), so betrachtet Derselbe die Annahme eines hypothetischen Calciumoxysulfurets als überflüssig. Die rohe Schmelze enthält nach Seiner Ansicht Schwefelcalcium, Aetzkalk, kohlens. Kalk und kohlens. Natron. Nur wenn sie einer zu hohen Temperatur ausgesetzt war, kann sie Zweifach-Schwefelnatrium (niemals aber Mehrfach-Schwefelcalcium) enthalten, gebildet nach der Gleichung  $4 \text{CaS} + 2(\text{NaO}, \text{CO}_2) = 2 \text{NaS}_2 + \text{C}_2\text{O}_2 + 4 \text{CaO}$ . Unter denselben Umständen kann durch die Einwirkung der Kohle auch ein Theil des kohlens. Natrons in Natron verwandelt werden. Daß die rohe Soda an Alkohol kein Aetznatron abgibt (1), betrachtet Scheurer-Kestner jetzt nicht mehr als beweisend dafür, daß sämtliches Natron in der fertigen Soda als kohlens. Salz existire, sofern in dem calcinirten Product das in Alkohol unlösliche wasserfreie Natron enthalten sein könnte. Er erschließt vielmehr die Abwesenheit des Natrons in dem Schmelzproduct aus dem ganz wechselnden und von der Dauer des Contactes mit dem unlöslichen Rückstand abhängigen Gehalt der wässrigen Lösung an ätzendem Natron. In Folge welcher Reaction sich Schwefelcalcium und kohlens. Natron bei dem Schmelzen bilden und warum nur bei Ueberschuß von kohlens. Kalk kein Schwefelnatrium entstehe, bezeichnet Scheurer-Kestner als offene Fragen.

W. Gossage (2) giebt für den Vorgang bei dem Leblanc'schen Verfahren, indem Er Einfach-Schwefelcalcium (welches Er ebenfalls ganz unlöslich fand) und kohlens. Natron als die einzigen directen Producte betrachtet, die Gleichung  $2(\text{NaO}, \text{SO}_3) + 3(\text{CaO}, \text{CO}_2) + 9 \text{C} = 2(\text{NaO}, \text{CO}_2) + 2 \text{CaS} + \text{CaO} + 10 \text{CO}$ . Der ange-

(1) Jahresber. f. 1862, 668. — (2) Chem. News VIII, 269; Dingl. pol. J. CLXVIII, 235.

wandte Ueberschuß von kohlen. Kalk hat nach Seiner Ansicht nur den Zweck, die Zersetzung zu erleichtern und die Bildung der löslichen Calciumpolysulfurete zu verhindern.

Soda.

W. Gossage (1) beschrieb ferner einen Ofen zur Zerlegung des Kochsalzes durch gleichzeitige Einwirkung von Wasserdampf und Kieselsäure. Aus dem auf diese Weise zu gewinnenden kiesels. Natron läßt sich durch Zusatz von Kalk Aetznatron darstellen. J. Bing (2) machte Mittheilung über die Fabrikation von Soda aus Kryolith, Schank (3) über die Zersetzung des Schwefelnatriums durch Kohlensäure und gespannten Wasserdampf. G. Hoffacker (4) schlug vor, 1) schwefels. Natron durch Digestion mit kohlen. Baryt in kohlen. Natron zu verwandeln; 2) durch Glühen von kohlen. Baryt mit Kohle Baryt darzustellen und die Lösung desselben mit schwefels. Natron zu fällen, um Aetznatron zu erhalten; 3) aus dem schwefels. Baryt wieder Schwefelbaryum zu gewinnen, das mit Kupferoxyd zu zerlegen sei. Scheurer-Kestner (5) hat darauf aufmerksam gemacht, daß alle diese Vorschläge Hoffacker's nicht neu sind und daß die Umsetzung des kohlen. Baryts mit schwefels. Salzen niemals eine vollständige ist (6). — Wagner's Vorschlag, den kohlen. Baryt durch Einleiten von Kohlensäure vorläufig in lösliches saures Salz zu verwandeln, ist nach Kuhlmann (7) nur bei Arbeiten in kleinem Maassstabe zu realisiren. Bessere Resultate wurden unter einem Druck von 4 bis 5

(1) Aus London Journal of arts 1863, März, 154 in Dingl. pol. J. CLXVIII, 224; Chem. Centr. 1863, 734. — (2) Rép. chim. appliquée IV, 463; Chem. Centr. 1863, 960. — (3) Aus deutsche Industriezeitung 1862, 472 durch N. Jahrb. f. Pharm. XIX, 93 in Chem. Centr. 1863, 847. — (4) Aus württemberg. Gewerbeblatt 1863, Nr. 24 in Chem. Centr. 1863, 990; Rép. chim. appliquée V, 467. — (5) Rép. chim. appliquée V, 468. — (6) Vgl. Jahresber. f. 1857, 65. — (7) A. W. Hofmann's Report etc. (vgl. S. 722), 32.

Atmosphären erhalten. Th. Macfarlane (1) wurde in England ein Verfahren zur Darstellung von Soda patentirt, welches im Wesentlichen darin besteht, ein Gemenge von geröstetem schwefels. Eisenoxydul, Kochsalz und Eisenoxyd im Muffelofen unter Ueberleiten von völlig trockener Luft schwach zu glühen (das hierbei entwickelte, mit Stickstoff gemengte Chlor dient zur Darstellung von Chlorkalk), den aus schwefels. Natron und Eisenoxyd bestehenden Rückstand mit Kohle zu schmelzen und das Product (Einfach-Schwefeleisen mit Aetznatron) unter Einleiten von Kohlensäure auszulaugen. Das gewaschene Schwefeleisen liefert durch vorsichtige Oxydation wieder schwefels. Eisenoxydul. — Ueber ein ganz ähnliches Verfahren zur Gewinnung von Soda hat auch A. Thibierge (2) kurze Mittheilung gemacht.

Kali.

T. O. Ward (3) hat Sein Verfahren (4) zur Gewinnung von Kali aus Feldspath in Gemeinschaft mit Wynant verbessert und beschrieben. Zur Zerlegung des Feldspaths wenden Dieselben jetzt eine pulverige Mischung von kohlens. Kalk und Kalkhydrat (auf 100 Th. Kalifeldspath 264 Th. kohlens. Kalk entsprechend) nebst Flusspath (nur 1 Aeq. auf je 1 Aeq. vorhandenen Alkali's) an und halten die Temperatur unter Silberschmelzhitze. Versuche in größerem Mafsstabe gaben 88 pC. des ganzen Alkali-gehaltes.

Salpeters.  
Kali.

Evvard (5) machte Mittheilung über die Gewinnung von Kalisalpeter (durch bloßes Auskrystallisirenlassen) aus den Destillationsrückständen der Runkelrübenmelasse; das durch Eindampfen der Mutterlauge und Glühen erhaltene Salzgemenge will Derselbe zur Darstellung von Cyanmetallen verwenden.

(1) Aus The Canadian Naturalist 1863, Februar in Sill. Am. J. [2] XXXVI, 269. — (2) Compt. rend. LVII, 597; Instit. 1863, 314; Chem. Centr. 1864, 269. — (3) A. W. Hofmann's Report (vgl. S. 722), 51. — (4) Jahresber. f. 1858, 647. — (5) Compt. rend. LVII, 376; J. pr. Chem. XCII, 144.

**Bonnetts** (1) fand, daß ein Zusatz von Kalkhydrat dem Schießpulver ein festeres Korn giebt und es vor dem Feuchtwerden schützt. — **J. Kellow** und **H. Short** (2) wurde in England die Bereitung verschiedener Arten von Sprengpulver patentirt, welche Sie durch Lösen von salpeters. Kali, salpeters. Natron und chlors. Kali in heißem Wasser, Zumischen von Lohe, Sägemehl und Schwefel in verschiedenen Verhältnissen und Eintrocknen der Mischung erhalten.

Schieß-  
pulver.

Um festzustellen, ob die Verbrennungsproducte des Schießpulvers nach der Art der Verbrennung wechselnde sind, hat **L. von Károlyi** (3), die von **Bunsen** und **Schischkoff** (4) gewonnenen Resultate ergänzend, österreichisches Geschütz- und Gewehrpulver der Verbrennung unter starkem Druck (nach dem S. 745 angegebenen Verfahren) unterworfen und sämtliche Producte bestimmt. Seine Resultate sind folgende :

Zusammensetzung			Zusammensetzung der Verbrennungsgase in Vol.-pC.		
	des Geschütz- pulvers	des Gewehr- pulvers		Geschütz- pulver	Gewehr- pulver
Salpeter	78,78	77,15	CO <sub>2</sub>	42,74	48,90
Schwefel	12,80	8,63	N	87,58	35,33
Kohle	C	10,88	CO	10,19	5,18
	H	0,88	H	5,93	6,90
	O	1,62	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	2,70	3,02
	Asche	0,81	HS	0,86	0,67
	99,97	100,05		100,00	100,00.

Beim Abbrennen gab 1 Grm. Geschützpulver (I.) 0,6925 Grm. Rückstand und 0,3077 Grm. Gase (= 206,91 CC. bei 0° und 1 Meter Druck); 1 Grm. Gewehrpulver (II.) 0,6514 Grm. Rückstand und 0,3486 Grm. Gase (= 226,59 CC. bei 0° und 1 Meter Druck).

(1) Aus Bull. de la société d'encouragement 1862, 695 durch polytechn. Centralbl. 1863, 411 in Chem. Centr. 1863, 944. — (2) Aus London Journal of arts 1863, Februar, 100 durch polytechn. Centralbl. 1863, 558 in Chem. Centr. 1864, 79. — (3) In der S. 744 angef. Abhandl. — (4) Jahresber. f. 1857, 625.

## Zusammensetzung des Rückstandes von 1 Grm. Pulver :

	KO,SO <sub>3</sub>	KO,CO <sub>2</sub>	KO,S <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	KS	KCyS <sub>2</sub>	KO,NO <sub>2</sub>	C	S	$\frac{2}{3}$ NH <sub>4</sub> O, $\frac{2}{3}$ CO <sub>2</sub>
I.	0,3695	0,1940	0,0285	0,0011	—	—	0,0257	0,0469	0,0268 Grm.
II.	0,3617	0,2078	0,0177	—	—	—	0,0260	0,0116	0,0266 „

## Zusammensetzung der Gase von 1 Grm. Pulver :

	N	CO <sub>2</sub>	CO	H	HS	O	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	Verlust
I.	0,0977	0,1789	0,0264	0,0011	0,0027	—	0,0040	0,0019 Grm.
II.	0,1006	0,2179	0,0147	0,0014	0,0028	—	0,0049	0,0068 „

Schleß-  
pulver.

Im Ganzen weichen diese Resultate nur wenig von jenen ab, welche Bunsen und Schischkoff beim freien Abbrennen von Jagdpulver erhalten hatten, und die stattfindenden (zum Theil aus den leergebliebenen Columnen ersichtlichen) Unterschiede erklären sich aus dem größeren Salpetergehalte jenes Pulvers. Károlyi schließt daher, daß auf die Natur der Verbrennungsproducte die Art der Verbrennung nur wenig, die Zusammensetzung des Pulvers dagegen erheblich influire.

X

F. P. Barnard (1) hat aus den von Bunsen und Schischkoff gelieferten Daten und aus der beobachteten Anfangsgeschwindigkeit der Geschosse den Druck der Pulvergase in Geschützröhren im Mittel zu 4882 Atmosphären berechnet. Er glaubt, daß das mögliche Maximum des Drucks nicht unter 10000 Atmosphären (150000 Pfd. auf den Quadratzoll) liegen kann (2).

Schleßbaum-  
wolle.

Ueber Darstellung und Eigenschaften der in der österreichischen Artillerie zu Sprengarbeiten und zum Füllen von Hohlgeschossen eingeführten Schießbaumwolle haben Gladstone und J. Scott Russell (3) Bericht erstattet. — Die Zusammensetzung dieser Schießbaumwolle fand L. von Károlyi (4) der Formel C<sub>24</sub>H<sub>17</sub>N<sub>5</sub>O<sub>38</sub> entspre-

(1) Sill. Am. J. [2] XXXVI, 241. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1857, 627. — (3) Chem. News VIII, 141. — (4) Pogg. Ann. CXVIII, 544; J. pr. Chem. XC, 129; Dingl. pol. J. CLXIX, 426; Phil. Mag. [4] XXVI, 266; im Ausz. Chem. Centr. 1868, 596; Vierteljahrsschr. pr. Pharm. XIII, 78; Bull. soc. chim. V, 618.

chend. Ihre Verbrennungsproducte ergaben sich ihm ver- <sup>Schiefsbaum-</sup>  
<sup>wolle.</sup>  
 schieden, je nachdem die Verbrennung im leeren Raum  
 oder unter starkem Druck vorgenommen wurde. Im ersten  
 Falle (bei der Verbrennung in dem Vacuum einer 1 Meter  
 langen Eudiometerröhre über Quecksilber) enthalten sie  
 erhebliche Mengen von Stickoxyd; im anderen Falle wer-  
 den die Sauerstoffverbindungen des Stickstoffs, wenn der  
 Druck stark genug ist, um bis zum Augenblick der voll-  
 endeten Verbrennung zu widerstehen, durch die Elemente  
 des Grubengases vollständig reducirt. In beiden Fällen  
 sind die Gase wegen ihres beträchtlichen Gehaltes an  
 Kohlenoxyd und Grubengas entzündlich. Indem wir be-  
 züglich der von Károlyi angewandten Apparate und  
 Untersuchungsmethoden auf die Abhandlung verweisen,  
 führen wir hier nur an, daß zur Erzeugung eines hinläng-  
 lich starken Drucks die Schiefsbaumwolle in eine völlig  
 damit angefüllte eiserne Sprengbüchse (die erforderliche  
 Wandstärke derselben wurde durch vorläufige Versuche  
 ausgemittelt) eingeschlossen war, welche in den luftdicht  
 verschließbaren Hohlraum einer Bombe eingeführt wurde.  
 Nachdem die Bombe luftleer gepumpt war, wurde die Ent-  
 zündung mittelst eines feinen, in die Sprengbüchse ragen-  
 den Platindrabtes, als Schließungsdraht mit einer galvani-  
 schen Batterie verbunden, bewerkstelligt. Die Gase zer-  
 schmetterten die Büchse und ergossen sich mit schwachem  
 Ueberdruck in den Bombenhohlraum, so daß der zur  
 Untersuchung erforderliche Theil ausgefüllt werden konnte.  
 Die von Károlyi gefundene Zusammensetzung der Ver-  
 brennungsgase ist für die Verbrennung im leeren Raum  
 (I.), für die unter Druck (II.), wobei 10 Grm. Schiefs-  
 wolle 5740 CC. von 0° und 1 Meter Druck gaben, in Volum-  
 procenten ausgedrückt, folgende :

	CO	CO <sub>2</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	NO <sub>2</sub>	N	H	C*)	HO
I.	28,55	19,11	11,17	8,88	8,56	—	1,85	21,93 **)
II.	28,95	20,82	7,24	—	12,67	3,16	1,82	25,84 *)

II. enthielt eine Spur eines, nur durch den Geruch wahrnehmbaren, schwefel-  
 haltigen Gases. — \*) Aus der Differenz in der Zusammensetzung der Schiefs-  
 wolle und der des Gases berechnet. — \*\*) Durch Erhitzen des Eudiometers direct bestimmt.



Zündhölzer.

F. A. Abel (1) hat Zündhölzer verschiedenen Ursprungs und ihre Entzündlichkeit, besonders mit Rücksicht auf die Feuergefährlichkeit beim Transport, besprochen.

Blutlaugensalz.

Ueber ältere, auf die Verluste bei der Darstellung der Blutlaugenschmelze bezügliche Versuche von Richardson und J. Lee liegt eine Mittheilung (2) vor.

A. Gélis hat die früher von ihm beschriebene Methode (3) der Darstellung von Schwefelcyanverbindungen jetzt zur Gewinnung von Blutlaugensalz verwerthet. Das Wesentliche Seines Verfahrens, über welches Payen (4) berichtet hat, besteht darin, die Lösung des Schwefelkohlenstoff-Schwefelammoniums mit Einfach-Schwefelkalium (1 Aeq. auf 2 Aeq. des Sulfocarbonates) zu destilliren, wobei nach der Gleichung  $2(\text{NH}_4\text{S}, \text{CS}_2) + \text{KS} = \text{KCys}_2 + \text{NH}_4\text{S}, \text{HS} + 3 \text{HS}$  Schwefelcyankalium im Rückstand bleibt, das durch Schmelzen mit metallischem Eisen zerlegt wird (5). Das bei der Behandlung mit Wasser in Lösung gehende Blutlaugensalz wird durch Krystallisation gereinigt. Für die letztere Zersetzung giebt Gélis die, das Endresultat ausdrückende Gleichung  $3 \text{KCys}_2 + 6 \text{Fe} = \text{Cfy}, 2 \text{K} + 5 \text{FeS} + \text{KS}$ . — Die bei der Destillation entwickelten flüchtigen Producte werden in Recipienten, welche Ammoniaklösung enthalten, condensirt und

(1) Phil. Mag. [4] XXVI, 355. — (2) Chem. News VIII, 177. — (3) Jahresber. f. 1861, 320. — (4) Aus Annales du Conservatoire des arts et métiers III, 50 in Dingl. pol. J. CLXVIII, 219; Chem. Centr. 1863, 583. — (5) Vgl. Jahresber. f. 1859, 718. Ein reichliches Rohmaterial für Cyanverbindungen bieten die Reiniger der Gasanstalten. Werden dieselben mit Eisenoxyd (und Sägespähnen) beschickt, so liefern sie durch Auslaugen Schwefelcyanammonium (in der Gasfabrik zu Marseille sollen jährlich 12-15000 Kilogramm dieses Salzes auf diesem Wege gewonnen werden); wenn zur Füllung Eisenoxyd und Eisenvitriol verwandt wird, so enthalten sie große Mengen von Berlinerblau. Gauthier Bouchard gewinnt durch Auslaugen dieser, vorläufig gewaschenen und mit Kalkhydrat gemengten Rückstände Ferrocyancalcium, welches zur Darstellung von Berlinerblau dient. A. W. Hofmann's Report (vgl. S. 722), 60.

kehren als Schwefelammonium entweder in die Fabrikation zurück, oder sie werden durch Eisenoxydhydrat zerlegt, um Ammoniak, Schwefeleisen und Schwefel zu gewinnen. Die Schmelzung des vorläufig durch mehrstündiges Erhitzen auf 140° bis 160° vollständig entwässerten Schwefelcyankaliums mit Eisen (Drehspähne, welche befeuchtet an der Luft oxydirt und dann durch Glühen mit Kohle wieder reducirt wurden) führt Gélis in gusseisernen, luftdicht verschlossenen Schalen aus. — H. Fleck (1) hat eine, die Darstellung des Schwefelcyankaliums betreffende Modification dieses Verfahrens vorgeschlagen. Er fand, daß bei der Einwirkung einer Mischung von schwefels. Ammoniak, Schwefel und Kohle auf schmelzendes Schwefelkalium Schwefelcyankalium gebildet wird, während Schwefelammonium und Schwefelwasserstoff in einem solchen Verhältniß entweichen, daß die Hälfte des in der Form von Ammoniaksalz angewandten Stickstoffs in die Cyanverbindung eingeht. Die Reaction zwischen Ammoniaksalz, Schwefel und Kohle drückt Fleck durch folgende Gleichung aus:  $2(\text{NH}_4\text{O}, \text{SO}_3) + 2\text{S} + 2\text{C} = \text{NH}_4\text{CyS}_2 + 4\text{HO} + 2\text{SO}_2$ . Die schweflige Säure geht unter dem Einfluß überschüssiger Kohle und des gebildeten Wassers in Schwefelwasserstoff über. Von der Anwendbarkeit dieser Reaction hat Fleck sich durch Versuche in kleinem Maßstabe überzeugt. 250 Grm. Potasche wurden mit 50 Grm. Schwefel und 50 Grm. Kohlenpulver im hessischen Tiegel bis zum ruhigen Fluß geschmolzen, sodann ein Gemenge von 40 Grm. schwefels. Ammoniak, 9 Grm. Schwefel und 10 Grm. Kohle (durch Zusatz von Theer in einen Teig verwandelt) allmählig eingetragen und nach längerem starkem Erhitzen im wohlbedeckten Tiegel 68 Grm. Eisenfeile in einzelnen Portionen zugesetzt. Die Einwirkung des Eisens fand unter Aufschäumen statt (das ent-

(1) Aus polytechn. Centralbl. 1863, 717 in Dingl. pol. J. CLXIX, 209; Chem. Centr. 1863, 966.

Blutlaugen-  
eis.

wickelte Gas explodirt heftig), nach dessen Beendigung der Inhalt des Tiegels in eine Eisenschale entleert wurde und bei Luftabschluss erkaltete. Die dunkelgrüne Schmelze wurde längere Zeit mit Wasser von 70° digerirt, ausgelangt und der Auszug zur Abscheidung des Schwefeleisens wiederholt verdampft und filtrirt. Er enthielt, wie Fleck aus der Bestimmung des Eisengehaltes schließt, 94,4 pC. der berechneten Menge Ferrocyankalium; von Schwefelcyankalium war derselbe vollkommen frei. — Für den in kaltem Wasser unlöslichen Theil der Blutlaugenschmelze (1) fand Fleck die annähernde Zusammensetzung  $\text{Fe}_3\text{K}_2\text{S}_6$  (Fe 42,93; K 12,1; S 29,6). Er sieht in dieser Verbindung, für deren Nutzbarmachung durch Oxydation Er Andeutungen giebt, die wesentlichste Ursache der geringen Ausbeute bei der gewöhnlichen Fabrikationsweise. Bezüglich Seiner weiteren, die Ausführung im Großen betreffenden Angaben und Berechnungen verweisen wir auf die Abhandlung.

Wasserglas.

Nach A. Scheurer-Kestner (2) geht das durch Schmelzen dargestellte, der Formel  $\text{NaO}, 2\text{SiO}_2$  entsprechend zusammengesetzte Wasserglas (NaO 25,5 pC.,  $\text{SiO}_2$  74,5 pC.) schon beim Kochen mit Wasser unter Abscheidung von Kieselsäure in ein alkalireicheres Silicat über; Lösungen, die bis zum spec. Gew. 1,16 verdampft waren, enthielten auf 26,9 NaO nur 73,1  $\text{SiO}_2$ . Bei weiterer Concentration bis zum spec. Gew. 1,53 scheidet sich abermals Kieselsäure ab, bis das gelöste Silicat annähernd die Zusammensetzung  $3\text{NaO}, 2\text{SiO}_2$  (NaO 33,3;  $\text{SiO}_2$  66,7 pC.) zeigt. Diese stark alkalische (zum Degummiren im Zeugdruck nicht mehr anwendbare) Lösung zersetzt sich nicht weiter.

Wie J. M. Ordway (3) fand, löst sich kieselsäurereiches reines Wasserglas nur in kleinen Mengen von Was-

(1) Vgl. Jahresber. f. 1859, 719. — (2) Rép. chim. appliquée V, 150. — (3) Sill. Am. J. [2] XXXV, 185.

ser (dem 4- bis 6fachen Gewicht) bei anhaltendem Kochen Wasserglas. vollständig auf; bei größerem Verhältniß des Wassers bleibt ein unlöslicher Rückstand von reiner Kieselsäure, dessen Menge mit der des Wassers zunimmt; überschüssiges Alkali hindert diese Zersetzung. Ordway beobachtete ferner, daß die Lösungen des Wasserglases durch neutrale Alkalisalze, besonders Chlormetalle und essigs. Salze, um so leichter gefällt werden, je concentrirter sie sind und je weniger freies Alkali sie enthalten; in einigen Fällen wird die Zersetzung durch Wärme unterstützt; sie findet leichter bei Natron-, als bei Kalisilicat statt. Die Niederschläge bestehen aus Alkali, Kieselsäure und Wasser in unbestimmten Verhältnissen, sie sind wie die durch Alkohol gefällten (1) reicher an Kieselsäure als das ursprüngliche Silicat und um so ärmer an Alkali, je verdünnter die Wasserglaslösung war. Enthalten sie weniger Kieselsäure, als der Formel  $\text{RO}, 3\text{SiO}_2$  entspricht, so sind sie nach der Abscheidung der Mutterlauge durch Auspressen völlig löslich in Wasser.

Fr. Storer (2) und J. M. Ordway (3) machten Seife. Mittheilung über die Anwendung des Wasserglases (als Surrogat der Harze) zur Seifenbereitung. Der fertigen Talg- oder Oelseife werden 25 bis 40 pC. ihres Gewichtes einer Lösung von kiesels. Natron ( $2\text{NaO}, 5\text{SiO}_2$ ) vom spec. Gew. 1,32 zugemischt, womit sie völlig erhärtet.

G. Schnitzer (4) hat die Verfälschungen des rohen Weinstein. Weinstains besprochen und Analysen einer größeren Zahl von Weinsteinsorten aus verschiedenen Gegenden mitgetheilt.

---

(1) Jahresber. f. 1861, 906. — (2) Rép. chim. appliquée V, 5; Barreswil bezeichnet an dieser Stelle das Wasserglas als den Schwerspath für die in Wasser löslichen Industrieproducte. — (3) Sill. Am. J. [2] XXXV, 195. — (4) Dingl. pol. J. CLXIX, 301; Rép. chim. appliquée V, 451; J. pharm. [3] XLV, 220.

Mörtel.

Nach De Saint Cricq-Casaux (1) erhält der hydraulische Kalk grössere Festigkeit und Dauer, wenn demselben bei der Anwendung mit Bleiglätte gekochtes Leinöl zugesetzt wird.

Feuerfeste Thone.

Eine Abhandlung von Mène (2) über die im Elsass verwendeten feuerfesten Backsteine hat C. Bischof (3) besprochen. Scheurer-Kestner (4) machte, nach einem Vortrage von Chandellon, über die Darstellung solcher Steine allgemeinere Mittheilungen.

Um eine weitere experimentale Grundlage für die Beantwortung der Frage zu gewinnen, von welchen Bestandtheilen die Strengflüssigkeit der Thone vorzugsweise abhängt, hat C. Bischof (5) im Anschluß an seine früheren Untersuchungen (6) den Thon von Garnkirk in Schottland (der als Typus der strengflüssigen Thone betrachtet wird) vergleichungsweise mit sechs verschiedenen, weniger strengflüssigen (sogenannten fetten, sehr plastischen und hellgraugefärbten) Thonen von Audenac in Belgien analysirt. Seine, theilweise aus dem Mittel mehrerer Versuche, auf 100 Th. berechneten Resultate sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt.

A bezeichnet die belgischen, B den schottischen Thon; die Strengflüssigkeit ist nach dem von Bischof angegebenen Verfahren bestimmt, die Zahl 1 bezeichnet den feuerbeständigsten, die höheren Zahlen leichter schmelzbare Thone.

(1) Compt. rend. LVII, 706; Chem. Centr. 1864, 852. — (2) Bull. de la société industrielle de Mulhouse, 1863, 114, 120, 145. — (3) Dingl. pol. J. CLXX, 46. — (4) Rép. chim. appliquée V, 264. — (5) Dingl. pol. J. CLXIX, 353, 455; CLXX, 43. — (6) Jahresber. f. 1861, 903; f. 1862, 141.

	A.						B.	Feuerfeste Thone.
	a	b	c	d	e	f		
	weniger als 2	2	3	3-4	5	6	1	
Schmelzbarkeit . . .								
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	29,96	30,84	25,78	27,99	22,30	27,87	36,82	
SiO <sub>2</sub> gebunden *) . .	33,14	36,30	26,93	35,70	25,73	34,28	40,00	
SiO <sub>2</sub> als Sand . . .	25,66	21,35	36,68	21,28	41,87	26,91	4,67	
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	0,45	0,67	—	0,61	0,50	0,73	1,00	
FeO . . . . .	—	—	0,60	0,44	0,40	0,21	—	
CaO . . . . .	0,04	0,56	0,06	0,28	0,08	0,10	0,42	
Alkalien . . . . .	1,15	2,09	2,31	3,22	1,21	1,42	1,61	
MgO . . . . .	0,20	0,28	0,25	0,45	0,64	0,84	0,85	
Glühverlust . . . .	9,40	8,41	7,44	10,03	7,27	8,14	15,18	
Sauerstoffverhältniß der gebund. Kieselsäure und der Thonerde .	4 3,24	4 3,00	4 3,40	4 2,84	4 3,12	4 2,92	4 3,27	
Sauerstoffverhältniß der Gesamt-Kieselsäure und der Thonerde .	4 1,84	4 1,92	4 1,48	4 1,76	4 1,16	4 1,64	4 2,86	

\*) Durch Auskochen mit kohlens. Natronlösung gab Thon a 0,45 pC.; Thon f 0,59 pC. und B 0,25 pC. freie Kieselsäure. — Die Thone e und d enthielten Spuren von Kupfer; c, d und e auch geringe Mengen von Gyps oder schwefels. Thonerde, die übrigen nur Spuren.

Während die sämtlichen untersuchten Thone im reinen Zustande (nach Abscheidung des Sandes) sich als basische Silicate von der Formel  $3\text{Al}_2\text{O}_3, 4\text{SiO}_2 + 6\text{HO}$  ergeben, bilden sie in der natürlichen Mischung, in welcher sie dem Feuer ausgesetzt werden, mit der einzigen Ausnahme des schottischen Thons, neutrale oder saure Silicate, entsprechend den Formeln  $3\text{Al}_2\text{O}_3, 6\text{SiO}_2$  bis  $3\text{Al}_2\text{O}_3, 10\text{SiO}_2$ . Die Strengflüssigkeit der Thone ist demnach, wie Bischof folgert, von der Basicität des Thonerdesilicates (wenn der Gesamtgehalt an Kieselsäure in Rechnung gezogen wird) in der Weise abhängig, daß von zwei oder mehreren Thonen, welche in der Zusammensetzung ähnlich sind, derjenige mit dem höchsten Gehalt an Thonerde und dem geringsten an mechanisch beigemengtem Sand der strengflüssigere ist. Gewöhnlich finden sich in den strengflüssigeren Thonen auch die fluszbildenden Bestandtheile (Eisenoxyde, Kalk und Alkalien) in geringerer Menge; ihr Wassergehalt ist dagegen meistens ein höherer.

Feuerfeste  
Thone.

Als weitere Argumente für diese Ansicht führt Bischof noch Folgendes an. Reine Kieselsäure ist strengflüssiger als reine Thonerde (bei Corund und reinstem Quarz findet übrigens das umgekehrte Verhältniß statt); Mischungen von Thonerde und Kieselsäure werden dagegen mit steigendem Kieselsäuregehalt in genügend hoher Temperatur leichter schmelzbar. Ein der Formel  $4\text{Al}_2\text{O}_3, \text{SiO}_2$  entsprechendes Gemenge zeigte sich in einer weit über dem Schmelzpunkt des Schmiedeeisens (blendende Weißglühhitze) liegenden Temperatur nur zusammengebacken; etwas stärkeres Backen fand bei den Gemengen  $2\text{Al}_2\text{O}_3, \text{SiO}_2$  und  $\text{Al}_2\text{O}_3, \text{SiO}_2$  statt; das Silicat  $\text{Al}_2\text{O}_3, 2\text{SiO}_2$  wurde glasirt und durchscheinend; die Silicate  $\text{Al}_2\text{O}_3, 4\text{SiO}_2$  und  $\text{Al}_2\text{O}_3, 6\text{SiO}_2$  flossen zu einem homogenen dichten Email. — Auch die natürlichen krystallisirten Thonerdesilicate sind um so strengflüssiger, je mehr Thonerde sie enthalten. Andalusit, Cyanit und Diaspor verändern sich bei Gußstahlschmelzhitze nicht; der letztere giebt, wenn er zuvor längere Zeit mit Salzsäure ausgelaugt worden ist, sogar bei noch höheren Temperaturen kein Zeichen von Schmelzung. Bischof hebt übrigens noch hervor, daß bei der Beurtheilung der Strengflüssigkeit eines Thons nicht bloß die Temperatur, sondern auch die Dauer des Erhitzens in Betracht komme. Zur *Bildung* des Silicates ist um so längeres Erhitzen erforderlich, je mehr freie Kieselsäure vorhanden ist; die *Schmelzung* des gebildeten Silicates findet dagegen bei genügend hoher Temperatur leichter und vollständiger statt, wenn die Kieselsäure vorherrscht.

Conservirung  
von Baumaterialien.

Kuhlmann (1) besprach die Anwendung von Steinkohlentheer zum Conserviren von Baumaterialien. Er fand, daß wasserhaltige Mineralien bei vorsichtigem Erhitzen mit Theer ihren Wassergehalt unter Beibehaltung ihrer

(1) Compt. rend. LVI, 1066, 1146; Instit. 1868, 198, 259; Dingl. pol. J. CLXIX, 297; Chem. Centr. 1868, 982.

äußeren Form abgeben, indem sie an dessen Stelle Theer aufnehmen. Gyps geht auf diese Weise bei 350 bis 400° in eine harte, schwarze, nicht verwitterbare Substanz über (Uebersüge von Wasserglas haften nicht auf Gyps); Kieselsäurehydrate färben sich bei derselben Behandlung rauchgrau. Metallverbindungen werden zugleich chemisch verändert: Malachit und Azurit gehen zuerst in eine schwarze Masse, bei 300 bis 350° in metallisches Kupfer über; kohlen. Blei wird zu metallischem Blei, Eisenoxyd zu Oxyduloxyd, arsens. Kupferoxyd unter Entwicklung von Arsen- dampf zu Kupfer reducirt; Mangansuperoxyd verwandelt sich in Oxydul (mit Salzsäure kein Chlor entwickelnd). Kuhlmann wurde durch diese Beobachtungen zu Versuchen (1) über das Verhalten gefärbter Marmorarten, Achate und Edelsteine beim Erhitzen mit reducirenden Substanzen (Theer, Cyankalium) und mit Oxydationsmitteln (salpeters., chlors., zweifach-chroms. Kali) veranlaßt, bei welchen sich ergab, daß manche natürliche dunkelge- färbte Mineralien ihre Farbe durch Oxydation unter Bil- dung von Kohlensäure ganz ebenso verlieren, wie die durch Erhitzen mit Theer gefärbten. Bezüglich der einzelnen Resultate, sowie bezüglich weiterer Versuche (2) Kuhl- mann's über die Einwirkung verschiedener Gase auf einige Mineralien bei höherer Temperatur müssen wir auf die Abhandlung verweisen.

O. Schür (3) fand es vortheilhaft, die Knochenasche Milchglas. für die Bereitung von Milchglas durch geglühten, an phos- phors. Salzen reichen Guano zu ersetzen. Er hat die Dar- stellung solchen Milchglases beschrieben. — A. Martin (4)

(1) Compt. rend. LVII, 244; Instit. 1863, 259; Chem. Centr. 1863, 935. — (2) Compt. rend. LVII, 758; Instit. 1863, 853; Chem. News IX, 138. — (3) Dingl. pol. J. CLXVII, 27; Chem. Centr. 1863, 73. — (4) Compt. rend. LVI, 1044; Dingl. pol. J. CLXIX, 142; Pogg. Ann. CXX, 335; J. pr. Chem. XCI, 445; Zeitschr. Chem. Pharm. 1863, 575; Chem. Centr. 1863, 943; Chem. News VIII, 116.



Glasversilberung.

gab zur Versilberung des Glases auf nassem Wege eine mit jener von Liebig (1) fast völlig übereinstimmende Vorschrift; statt des Milchsuckers wendet Er Invertzucker an. Bezüglich der Einzelheiten des Verfahrens verweisen wir auf Seine Mittheilung.

Agri-  
cultur-  
chemie.  
Bodenkunde.

Van Bemmelen (2) hat in einer umfangreichen, keinen Auszug gestattenden Abhandlung Beiträge zur Kenntniss der Thonböden der Provinz Gröningen geliefert.

von Liebig (3) hat Versuche von Pinkus über den Einfluss des Gypses auf die Kleecultur mitgetheilt und besprochen. Von drei Morgen Kleefeld wurde Anfangs Mai der eine mit 1 Centner Gyps, der zweite mit 1 Centner Bittersalz überstreut, der dritte blieb ungedüngt. Nachdem der gegypste Klee zum Blühen gekommen war (was später stattfand als bei dem nicht gegypsten) wurde ein gleichgroßer Theil von jedem der drei Felder abgemäht und das Gewicht der Ernte, sowie die Zusammensetzung der Asche bestimmt. Auf den Morgen berechnet betrug der Ertrag in Pfunden an :

auf dem Feld . .	Heu			Asche					
	Blüthen	Blätter	Stengel	Gesamtmenge	SO <sub>3</sub>	PO <sub>3</sub>	KO	CaO	MgO
ohne Dünger .	370,5	592,9	1198,6	150	2	11,95	—	—	8,8
gedüngt { Gyps .	358,5	778,7	1927,8	248	8	21,55	85,9	46,6	18,29
mit { Bittersalz	394,0	849,5	1996,5	257	6	21,82	84,6	52,2	18,54

(1) Jahresber. f. 1856, 800. — Chevreul besprach (Compt. rend. LVII, 618, 655, 682; Rép. chim. appliquée V, 412) die Umstände, welche auf den optischen Effect der Glasgemälde (Kirchenfenster) von Einfluss sind und gab ein Verfahren zur Reinigung solcher Gemälde an. — (2) Scheik. Onderz. III. deel, tweede stuk, Onderz. 1. — (3) Aus Desson Schrift „Naturgesetze des Feldbaues“ in Ann. Ch. Pharm. CXXVII, 284.

Aus diesen Zahlen ist zunächst ersichtlich, daß bei Bodenkunde. der Düngung mit beiden Salzen nur ein Mehrertrag an Stengeln und Blättern, nicht aber an Blüthen (und folglich voraussichtlich an Samen) erzielt wurde. Daraus, daß das Magnesiasalz in seiner Wirkung mit dem Gyps übereinstimmte und bei einer sogar noch gesteigerten Production von Pflanzensubstanz doch einen erheblich geringeren Schwefelsäuregehalt der Asche ergab, schließt Liebig, daß der Gyps weder durch seinen Kalk-, noch durch seinen Schwefelsäuregehalt, also überhaupt nicht direct auf die Entwicklung des Klees influire. Seine Vermuthung, daß dieses Kalksalz sich vielleicht mit Bestandtheilen des Bodens umsetze, fand Liebig durch den Versuch bestätigt. Gypslösung giebt an Ackererde einen Theil ihres Kalkgehaltes ab und tauscht dafür Magnesia und Kali ein, so daß die Menge dieser beiden Basen, welche in die Gypslösung übergeht, immer ein Multiplum von jener ist, welche ein gleiches Volum destillirtes Wasser aus demselben Quantum Ackererde aufnimmt. Magnesia und Kali werden demnach durch Gyps im Boden verbreitbar gemacht. — Weitere Versuche ergaben Liebig, daß die Ackererde für Kalk ein ähnliches Absorptionsvermögen besitzt, wie für Ammoniak und Kali. Ein Liter verschiedener Bodenarten nahm bei so lange fortgesetzter Behandlung mit Kalkwasser, bis dieses seine alkalische Reaction nicht mehr verlor, 2,397 bis 3 Grm. Kalk auf; ein Liter Torfpulver absorbirte sogar 6,301 Grm.

Auch P. P. Dehérain (1) beobachtete, daß ein Zusatz von Gyps zur Ackererde Kali in Freiheit setzt. Auf die Löslichkeit der Kieselsäure und der gebundenen Phosphorsäure, wie auf die Absorption des Ammoniaks und die Bildung der Salpetersäure hat Gyps dagegen keinen Einfluß. Dehérain fand ferner, daß doppelt-kohlens.

(1) Compt. rend. LVI, 965; Bull. soc. chim. V, 279; Rép. chim. appliquée V, 247; Sill. Am. J. [2] XXXVI, 419; Chem. Centr. 1864, 125.

**Bodenkunde.** Kali viel weniger von der Ackererde absorbiert wird, als die übrigen Kalisalze; Er wirft die Frage auf, ob Gyps das vorhandene Kali vielleicht in doppelt-kohlensa. Salz überführe.

Hervé Mangon (1) besprach die Bewässerung der Wiesen unter verschiedenen klimatischen Verhältnissen. Die wichtigsten Functionen der Berieselungswässer bestehen nach Seiner Ansicht in der Regelung der Temperatur des Bodens (Abkühlung in südlicheren, Erwärmung in nördlicheren Gegenden), in der Einleitung eines langsamen Verbrennungsprocesses (insofern der Kohlensäuregehalt des abfließenden Wassers vergrößert, der Sauerstoffgehalt verringert ist) und in der Zufuhr stickstoffhaltiger Verbindungen. Aus dem letzteren Einfluss erklärt Er die auffallende Thatsache, daß im nördlichen Frankreich, in England und Schottland nach der Landessitte derselben Bodenfläche 100 bis 200mal soviel Wasser zugeführt wird, als im südlichen Frankreich, Spanien und Algier, wo die intensivere Nitrification im Boden eine Zufuhr von Außen entbehrlich mache. Eine vollständige Erklärung der Wirkungsweise der Bewässerung hält Derselbe übrigens jetzt noch nicht für möglich.

Hervé Mangon (2) hat ferner Untersuchungen über die Menge und die Zusammensetzung der festen Stoffe, welche einige französische Flüsse dem Meere zuführen, mitgetheilt und die Nothwendigkeit erörtert, solchen Flussschlamm für die Agricultur zu verwerthen. Die Durance entzieht dem Festlande in einem Jahr 10,770,313 Cubikmeter fester Substanzen, im Gesamtgewicht von über 17 Millionen Tonnen.

Blondeau (3) giebt für die Humificirung des Holzes und die Eigenschaften des Humus folgende Erklärung.

(1) Compt. rend. LVI, 292; Rép. chim. appliquée V, 81. —

(2) Compt. rend. LVII, 904; Bull. soc. chim. VI, 62. — (3) Compt. rend. LVII, 414; Instit. 1863, 291; Chem. Centr. 1864, 262.

In todtm Holz entwickelt sich unter günstigen Tempera-<sup>Bodenkunde.</sup>tar- und Feuchtigkeitsverhältnissen auf Kosten der stickstoffhaltigen Substanzen eine Vegetation von Mycodermen, welche die Cellulose in einer eigenthümlichen, mit einem grossen Absorptionsvermögen für Ammoniak und wasserstoffhaltende Gase überhaupt, wie auch für Sauerstoff begabten Modification, analog der von Blondeau beschriebenen Fulminose (vgl. S. 567) zurückläßt; ein Theil der incrustirenden Materie (Sclerogen) bleibt derselben im feinzertheilten Zustande, als in Alkalien und in Schwefelsäure mit brauner Farbe lösliche Substanz beigemengt. Die Absorption des Ammoniaks durch den Humus und die in diesem durch langsame Verbrennung des Ammoniaks stattfindende Bildung von Salpetersäure (von welcher das Leuchten des todtm Holzes herrühre) sind demnach von jener Modification der Cellulose abzuleiten, die braune Färbung von der löslichen, die modificirte Cellulose durchtränkenden Ammoniakverbindung des Sclerogens. Von den Mycodermen ist weiter nicht die Rede.

F. Mohr (1) macht darauf aufmerksam, daß die Eigenschaft der Dammerde, Jauche und Salze zu binden, schon 1836 (also vor Thomson, Huxtable, Way und Liebig) von J. P. Bronner beobachtet und in ihrer Bedeutung richtig aufgefaßt wurde.

Einen wichtigen Beitrag zur Lehre von der Erschöpfung des Bodens hat F. Crusius (2) durch die Veröffentlichung der, einen 35jährigen Zeitraum umfassenden Buchführung eines grösseren landwirthschaftlichen Betriebes geliefert. Wir können diesem werthvollen Documente, auf welches wir bezüglich der Einzelheiten verweisen, nur die folgenden Endergebnisse entnehmen. In 16 Jahren betrug I. die Ausfuhr an Bodenbestandtheilen in den ver-

(1) Ann. Ch. Pharm. CXXVII, 125; Rép. chim. appliquée V, 328.

— (2) J. pr. Chem. LXXXIX, 403; XC, 379 und 479.

**Bodenkunde.** kauften Naturalien, und II. die Zufuhr in dem Theil des Düngers, der nicht von den Feldern des Gutes stammte, in Centnern an :

	PO <sub>5</sub>	KO	SiO <sub>2</sub>	CaO	MgO
I.	1227,64	707,81	207,16	267,82	812,81
II.	444,56	1119,41	1534,91	967,61	405,38
Unterschied	-783,08	+411,60	+1327,75	+699,79	+407,43

Crusius hält diese von 1845-1860 gesammelten Daten, bei dem durchaus gleichförmigen und regelmässigen Betrieb, auch für den Zeitraum von 1826-1845 gültig. Da das bebaute Areal eine Fläche von 670 sächsischen Ackern einnimmt, so ergibt sich für 1 Acker eine jährliche Bereicherung von 3,8 Pfd. Kali, 12,3 Pfd. Kieselsäure, 6,5 Pfd. Kalk und 0,8 Pfd. Magnesia, dagegen ein jährlicher Verlust von 7,3 Pfd. Phosphorsäure. Der Einfluß dieser Aenderung des Bodenbestandes ist aus der nachstehenden Zusammenstellung ersichtlich. Die Columnen A. und B. sind nach Crusius' jährlichen Angaben für den Durchschnitt von je 5 Jahren berechnet, Columnen C. ist von Crusius selbst gegeben. A. bezeichnet den Ertrag des Gutes in Garbenschocken, B. die ausgedroschene Frucht in Dresdener Scheffeln, C. die Zahl der Scheffel ( $100 \frac{B}{A}$ ), welche aus je 100 Schock Garben ausgedroschen wurden.

	Weizen			Roggen			Gerste			Hafer		
	A.	B.	C.	A.	B.	C.	A.	B.	C.	A.	B.	C.
1826-30	364	525	147	850	1418	166	486	103	286	610	184	308
1831-35	342	464	135	1054	1804	170	491	102	207	575	189	370
1836-40	314	421	138	1072	1701	154	519	109	210	714	233	326
1841-45	472	525	125	1870	1869	140	510	105	205	688	241	360
1846-50	528	656	124	1683	2652	156	557	116	212	989	303	326
1851-55	663	666	103	1416	1620	121	603	111	184	939	250	267
1856-60	558	578	108	1576	1980	125	642	111	175	842	254	304

Während die Gesamtproduction in Folge der besseren Bearbeitung des Bodens, der zunehmenden Verwitterung und der Zufuhr halmbildender Aschenbestandtheile überall

gestiegen ist, hat sich der Ertrag an Körnern, mit Ausnahme des Hafers, bei welchem eine Aenderung nicht bemerkbar ist, relativ verringert. In einem 35jährigen Zeitraum ist die von derselben Quantität Garben gedroschene Frucht bei Roggen von 100 auf 75, bei Gerste auf 74 und bei Waizen auf 70 gesunken.

Auf eine von A. W. Hofmann und F. O. Ward (1) <sup>Pflanzenentwicklung.</sup> gegebene lichtvolle Erörterung der verschiedenen Ansichten über Pflanzencultur im Zusammenhang mit der Düngerfrage können wir hier nur hinweisen.

Lawes, Gilbert und Evan Pugh (2) haben Beobachtungen über den Stickstoffgehalt der Ernten mitgeteilt. Auf einem englischen Acre erhielten Sie bei immer wiederholter Cultur einer und derselben Pflanze:

durch	während einer Dauer	einen mittleren jährlichen Stickstofftrag
Waizen	von 16 Jahren	von 24,4 Pfd.
Gerste	" 8 "	" 24,7 "
Bohnen	" 12 "	" 47,8 "
Wiesengras	" 7 "	" 89,7 "
Turnips	" 8 " mit Mineraldünger	" 42,0 "

Sie bestätigen zugleich die bekannte Thatsache, daß bei Leguminosen und Turnips der Ertrag durch stickstoffhaltige Dünger nur wenig, durch reinen Mineraldünger dagegen bedeutend gesteigert wird, während bei den Cerealien das umgekehrte Verhältniß stattfindet. Der nach der Düngung mit Ammoniaksalzen in der Ernte erhaltene Zuwachs an Stickstoff entsprach niemals der Hälfte des im Dünger zugeführten; der zurück bleibende Ueberschuß scheint in eine nicht direct assimilirbare Form überzugehen, sofern die folgenden Ernten selbst bei Zufuhr von Mineraldünger kaum  $\frac{1}{10}$  dieses Ueberschusses ergaben. Lawes, Gilbert und Pugh besprechen dann die möglichen Quellen

(1) A. W. Hofmann's Report (vgl. S. 722), 150. — (2) In der S. 602 angef. Abhandl.

Pflanzenent-  
wicklung.

des Stickstoffs für die Pflanze; Sie vermuthen, daß die hauptsächlichste durch die Absorptionsfähigkeit des Bodens für Stickstoffverbindungen gegeben sei; die Aufnahme von Ammoniak aus der Luft durch die Pflanze selbst halten Sie für unerheblich und auch die in den atmosphärischen Niederschlägen dem Boden zugeführten Stickstoffverbindungen für durchaus ungenügend. Nach Ihren und Way's Bestimmungen betrug der Stickstoff, welcher in der Form von Ammoniak und Salpetersäure durch Regen, Reif, Schnee und Hagel jährlich einem Acre Land zugeführt wurde, in Pfunden :

	1858.	1855.	1856.	Mittel
Als Ammoniak	5,67	5,86	7,85	6,46
„ Salpetersäure	nicht bestimmt	0,77	0,78	0,75
Im Ganzen	—	6,63	8,58	7,21.

J. J. Pierre (1) hat weitere Studien über die Raps-  
pflanze veröffentlicht, welche sich auf den Oelgehalt der  
einzelnen Organe in den verschiedenen Phasen der Vege-  
tation beziehen. — Derselbe hat ferner auszugsweise (2)  
das Ergebniss von Untersuchungen über die Entwicklung  
der Rapssamen mitgetheilt. Wir entnehmen Seiner Notiz,  
daß die Zunahme der Bestandtheile des Samens keine  
gleichmäßige und der des Samens selbst nicht proportional  
ist. Während das Gewicht des letzteren zunimmt

				im Verhältniß von 1 : 7 (0,5 bis 8,5 Mgrm.), wächst die
Gesamtmenge	des Oels	„	„	1 : 8,8
	„ Kalks	„	„	1 : 6,5
	der Phosphorsäure	„	„	1 : 5,5
	des Stickstoffs	„	„	1 : 4,5
	der übrigen org. Subst.	„	„	1 : 4,0
	des Kali's	„	„	1 : 2,5

Die Zunahme des Oelgehaltes im Samen erreicht erst  
mit dem völligen Abschluß der Vegetation ihre Grenze.  
An die Resultate Seiner früheren Untersuchung (3) an-

(1) Ann. ch. phys. [3] LXIX, 385. — (2) Compt. rend. LVI, 677.  
— (3) Jahresber. f. 1860, 700.

knüpfend, schliesst Pierre, dass der Same in der letzten Vegetationsperiode sich grossentheils oder ausschliesslich auf Kosten der in dem Stengel und den Blättern aufgespeicherten Nährstoffe ausbildet. Pflanzenent-  
wicklung.

In kranken Rapsblättern fand Pierre (1) für ein gleiches Gewicht im frischen oder trocknen Zustande den Stickstoffgehalt ungefähr um  $\frac{1}{5}$ , und den Gehalt an Aschenbestandtheilen etwa um  $\frac{2}{5}$  grösser als in gesunden; insbesondere enthielten die ersteren ein weit grösseres Verhältniss von phosphors. Kalk, die organische Substanz war dagegen verringert.

Nach P. Thénard (2) wird der Schwefelgehalt der Düngersäure (*Acide fumique*) (3) bei Zusatz von Gyps zur Düngermischung erheblich vermehrt, indem der Dünger gleichzeitig einen eigenthümlichen Lauchgeruch entwickelt und die Strohpartikeln sich mit einer reichlichen Krystallisation von Schwefel überziehen. Thénard wurde durch diese Beobachtung auf die Vermuthung geleitet, dass die Bildung der schwefelhaltigen ätherischen Oele in den Pflanzen ebenfalls durch die Einwirkung des freien oder gebundenen Schwefelwasserstoffs auf die Kohlenhydrate stattfinde. Als Beweis für die Möglichkeit einer solchen Bildungsweise führt Er folgenden synthetischen Versuch an. Wird Rohrzucker mit Schwefelwasserstoff-Schwefelammonium in einer verschlossenen Röhre auf  $130^{\circ}$  erhitzt, so erhält man neben Mehrfach-Schwefelammonium und verschiedenen neugebildeten organischen Substanzen eine auf der Mischung schwimmende leichte ölige, in Wasser unlösliche, in Alkohol wenig und in Aether leicht lösliche Substanz, welche nach dem Waschen mit Säuren und Alkalien bei der Destillation in ein zurückbleibendes Harz

(1) Compt. rend. LVII, 598; Instit. 1868, 818; Rép. chim. appliqué V, 449. — (2) Compt. rend. LVI, 882; Instit. 1868, 183; Bull. soc. chim. V, 478; J. pr. Chem. LXXXIX, 384; Chem. Centr. 1864, 481. — (3) Jahresber. f. 1857, 681.



und in ein flüchtiges stickstofffreies Oel von Zwiebelgeruch zerfällt. Letzteres enthielt bei Thénard's Versuch 27 pC. Schwefel, schien übrigens nach dem von 95 bis 140° steigenden Siedepunkt ein Gemenge zu sein. Ähnliche Producte entstehen bei Anwendung der Schwefelverbindungen der Alkalimetalle.

Dünger.

H. Vohl (1) untersuchte aus Seefischen bereiteten norwegischen Guano, E. Harms (2) einen Seemuscheldünger. A. Müller (3) machte weitere Mittheilung über die Conservirung des Harns, die Gährung desselben und seine Verwerthung zur Gewinnung von Ammoniak, ferner (4) über Conservirung der Fäces zum Zweck der Anwendung als Dünger. A. Mosselmann (5) beschrieb die Darstellung eines als „animalisirter Kalk“ bezeichneten haltbaren Düngerpräparates aus Harn, Kalk und festen Excrementen.

Nahrungsmittel.

Stärkmehl.

Nach Payen (6) wird das Stärkmehl der Cacaobohnen, wie alle aus sehr feinen Körnern bestehenden Stärkmehlarten, durch Jod nur schwach violett gefärbt; Stärke oder Getreidemehl, welche präparirter Cacaomasse zugesetzt worden sind, lassen sich daher durch die tiefblaue Färbung mit Jod nachweisen.

Mehl, Brod.

J. A. Barral (7) besprach die Bereitung des Waizenmehls, den Gehalt verschiedener Sorten desselben an Stickstoff und Gluten und den Gehalt des Brodes an Wasser

(1) Dingl. pol. J. CLXVIII, 388; Chem. Centr. 1863, 944; Rép. chim. appliquée V, 329. — (2) Arch. Pharm. [2] CXVI, 143; Chem. Centr. 1864, 256. — (3) J. pr. Chem. LXXXVIII, 211. — (4) J. pr. Chem. LXXXVIII, 227. — (5) Compt. rend. LVI, 1261; Dingl. pol. J. CLXX, 308. — (6) J. pharm. [3] XLI, 367; Zeitschr. anal. Chem. 1863, 444; Chem. Centr. 1864, 544; Dingl. pol. J. CLXXIII, 400. — (7) Compt. rend. LVI, 834, 1118; Rép. chim. appliquée V, 241; Chem. Centr. 1863, 953; Dingl. pol. J. CLXX, 187.

und Stickstoff. In der Kruste des frischen Brodes fand <sup>Mehl, Brod.</sup> Er nahezu doppelt so viel Stickstoff (1,96 pC.), als in der Krume (1,06 pC.); in dem in Wasser löslichen Antheil der Kruste sogar 7,8 pC., im löslichen Theil der Krume dagegen nur 2 bis 3 pC. Barral vermuthet, daß beim Backen vorzugsweise in der Kruste ein Theil des Glutens in eine lösliche Modification übergeht. Nach besonderen von Ihm ausgeführten Versuchen verwandelt sich Gluten, in einer zugeschmolzenen Röhre auf 220° erhitzt, in einigen Augenblicken in eine braune alkalisch reagirende Flüssigkeit von eigenthümlichem Geruch, welche durch Säuren gelb gefärbt, durch Alkalien und Alkohol nicht verändert wird.

S. de Luca (1) hat altrömisches Brod (2), das bei der Ausgrabung eines Backhauses zu Pompeji gefunden wurde, beschrieben und analysirt. Dasselbe hat sich unter Beibehaltung seiner Form, welche mit der in Sicilien jetzt noch üblichen übereinstimmt, in eine harte, schwarzbraune Masse von Steinkohlenglanz verwandelt. Die Kruste ergab im Mittel 2,8 pC., die Krume 2,6 pC. Stickstoff; die übrigen Bestandtheile fanden sich in den einzelnen Broden und ihren verschiedenen Schichten in wechselndem Verhältniß. — Der in derselben Backstube aufgeschüttete Waizen, in Bezug auf äußere Form ebenfalls vollkommen erhalten, ist braunschwarz und porös; er enthält im Perisperm, obschon dasselbe das Zellgewebe noch deutlich zeigt, weder Stärkmehl, noch Zucker, Gluten oder Fett; der Wassergehalt betrug 22,1 pC. Die von de Luca gefundene Zusammensetzung dieser 1800 Jahre alten Körner ist unter I, und zum Vergleich die Zusammensetzung des gewöhnlichen Waizens nach Boussingault unter II ge-

(1) Compt. rend. LVII, 475, 498; Instit. 1863, 273, 281; J. pharm. [8] XLIV, 304, 398; Chem. Centr. 1864, 319; J. pr. Chem. XCII, 14. — (2) 81 Laibe, meist 500-600 Grm., einige 700-800, und einer 1240 Grm. wiegend.

geben, beide für die bei 100° getrocknete Substanz. Es enthalten 100 Th. von

	C	H	O	N	Asche
I.	68,9	4,4	5,5	3,0	18,2
II.	46,1	5,8	43,4	2,3	2,4.

Den grossen Aschengehalt in I leitet de Luca von dem durchgesickerten Wasser ab. — Berthelot (1) hat bezüglich dieses antiken Waizens erörtert, daß die Veränderung der ursprünglichen Körner durch Bildung von Kohlensäure und Wasser auf Kosten ihrer eigenen Substanz und unter Ausscheidung eines kleinen Antheils Stickstoff bei völligem Luftabschluß stattgefunden haben könne, analog dem Vorgang bei der Bildung der Braunkohle.

-Gerste und  
Malz.

J. C. Lerner (2) veröffentlichte vergleichende Untersuchungen der Gerste und des daraus dargestellten Malzes. Der Verlust der Gerste beim Einweichen in Wasser betrug 1,04 pC., der weitere bis zur Verwandlung in trockenes Malz (Gerste und Malz bei 120° getrocknet) 10,15 pC., der gesammte Malzverlust demnach 11,19 pC. 100 Th. Gerste (I) und 88,81 Th. Malz (II) enthielten :

	Stärk- mehl	Protein- stoffe	Dextrin	Zucker	Oil	Gerbsäure und Bitterstoff	Cellulose	Asche und sonstige Bestandth.
I.	68,43	16,25	6,63	—	3,08	Spuren	7,10	3,51
II.	48,86	15,99	6,86	2,03	2,50	Spuren	7,31	5,26

Bezüglich des wenig erheblichen Betrages der Mineralsubstanzen, welche beim Weichproceß ausgelaugt werden, sowie bezüglich der Elementaranalyse der ganzen Gerste und des Malzes verweisen wir auf die Abhandlung. Beim Einweichen der Gerste (bis zur Quellreife derselben war 4tägige Behandlung mit öfters erneuertem Wasser, im Ganzen etwa 28 Th. auf 4 Th. Gerste, erforderlich) findet eine reichliche Entwicklung von Kohlensäure und Stickgas statt; bei längerer, mehrwöchentlicher Dauer des

(1) J. pharm. [8] XLIV, 402; Rép. chim. appliquée V, 465. —

(2) Vierteljahrsschr. pr. Pharm. XII, 4.

Weichprocesses mischt sich diesen Gasen in Folge eintretender Fäulnis Wasserstoff, Grubengas und wenig Schwefelwasserstoff bei, jedoch, wie Lermer durch eine besondere Untersuchung (1) feststellte, nicht in constantem Verhältniß; in der Flüssigkeit sind dann Valerian- und Buttersäure enthalten. — Bemerkenswerth ist noch, daß Lermer in dem frischen Weichwasser Bernsteinsäure (auf 1 Scheffel Gerste etwa 30 Grm.) nachgewiesen hat.

Alvaro Reynoso (2) besprach abermals die Anwendung des schwefl. Kalks mit überschüssigem Kalk zur Klärung des Zuckersaftes. Payen (3) erstattete Bericht über die Methoden von Reynoso und von Possoz und Périer (4). — Verbesserungen, welche L. Kefler (5) in der Behandlung der Runkelrüben vorgeschlagen hat, bestehen 1) in der Gewinnung des Saftes durch methodisches Auslaugen (Deplaciren) statt durch Auspressen; 2) in der Klärung durch successive Anwendung von Magnesia ( $1\frac{1}{2}$  pC. vom Gewicht der Rüben), welche die nachtheiligen Wirkungen des Kalks auf den rohen Saft nicht haben soll, und weiteren Zusatz von 1 pC. dünner Kalkmilch zum bereits geklärten oder filtrirten Saft, um die Bildung von Invertzucker während des Eindampfens zu verhüten; 3) in der Abscheidung des nach dieser zweiten Klärung gelöst bleibenden Kalks durch Oelsäure. Der auf 20 bis 25° Baumé eingedampfte Saft wird auf Filtra gegeben, welche ein Gemenge von grobpulverigen Coaks oder Sandstein mit 15 pC. Oelsäure enthalten. Der abfließende Syrup ist klar, neutral und von nur schwachem Oelgeschmack, der bei einmaligem Aufkochen verschwinden

(1) Vierteljahrsschr. pr. Pharm. XII, 206. — (2) Compt. rend. LVI, 46; Dingl. pol. J. CLXX, 63. — (3) Compt. rend. LVII, 78; Dingl. pol. J. CLXX, 64; Chem. Centr. 1864, 171. — (4) Jahresber. f. 1862, 680. — (5) Compt. rend. LVI, 182; Instit. 1863, 17; Rép. chim. appliquée V, 85, 252; Dingl. pol. J. CLXVIII, 291; Chem. Centr. 1863, 586; J. pr. Chem. XCI, 377.

Zuckerfabri-  
kation.

soH. — Die Magnesia fällt Kefser für diese Anwendung aus der Mutterlauge des Meerwassers durch Kalkmilch.

C. Stammer (1) hat weitere Versuche über die Fällbarkeit des Zuckers aus unreinen Lösungen (salzhaltiger Melasse) durch Strontian- oder Kalkhydrat und Weingeist beschrieben. Er empfiehlt, den auf diese Weise aus Runkelrübenmelasse gefällten, durch Auspressen und Auswaschen gereinigten Zuckerkalk zur Scheidung des Rübensaftes zu verwenden. Versuche, den Rübenbrei nach Zusatz von Kalkmilch mit Weingeist zu behandeln, um den Zuckergehalt im Pressrückstand zu concentriren, ergaben ihm kein günstiges Resultat. — Derselbe theilte ferner (2) Untersuchungen über den Betrag der unvermeidlichen Verluste bei der Zuckerfabrikation mit.

E. Monier (3) hat bestätigt, daß beim Kochen von Rohrzuckerlösungen nur dann erhebliche Mengen von Invertzucker gebildet werden, wenn dieselben freie Säure enthalten. — Nach J. Renner (4) rührt das zuweilen eintretende Feuchtwerden des raffinirten Rohrzuckers nicht von zerfließlichen Salzen, sondern von Invertzucker her, der sich beim Sieden unter den oben angegebenen Umständen immer bildet, übrigens auch bei langsamem Filtriren des Saftes durch Kohlenfilter und selbst noch bei sorglos ausgeführtem Decken entstehen kann. Zum Feuchtwerden geneigter Zucker wird an dem Mangel des eigenthümlichen Glasklanks erkannt, welchen völlig reine Zuckerbrode beim Anschlagen an die Spitze geben; ein Gehalt von nur 0,4 pC. Invertzucker macht die Brode schon klanglos.

G. Panten (5) berichtete über die Vortheile, welche die Anwendung des Stammer'schen Chromoscops (6) bei der Prüfung von Rohrzucker und Melassen bietet.

(1) Dingl. pol. J. CLXVII, 186, 207; CLXIX, 148. — (2) Dingl. pol. J. CLXX, 121. — (3) Compt. rend. LVI, 668; Rép. chim. appliquée V, 177; Chem. Centr. 1868, 589; Dingl. pol. J. CLXIX, 147. — (4) Dingl. pol. J. CLXVIII, 143. — (5) Dingl. pol. J. CLXX, 391. — (6) Jahresber. f. 1861, 379.

F. Anthon (1) beschrieb, wie Stärkezucker (durch längeres Schmelzen der ausgepressten ersten Krystallisation bei möglichst niedriger Temperatur) in harten und dichten körnig krystallinischen Broden erhalten werden kann.

Stärke-  
zucker.

Pasteur (2) hat über den Einfluß des atmosphärischen Sauerstoffs bei der Bereitung des Weins Folgendes mitgetheilt. Frisch gekelterter Most enthält nur Kohlensäure und Stickstoff, aber keinen Sauerstoff gelöst (1 Liter gab 58 CC. Gas, in 100 Vol. 78,5 CO<sub>2</sub> und 21,5 N enthaltend); der Luft dargeboten absorbiert er Sauerstoff, der jedoch durch die vorhandenen oxydirbaren Substanzen so schnell gebunden wird, daß er bis zum Eintritt der Gährung nicht in freiem Zustande nachweisbar ist. Vorübergehend kann der Most, wenn er mit Luft geschüttelt wurde, eine geringe Menge Sauerstoff in Lösung halten; er nimmt in diesem Falle eine dunklere Farbe und einen schwach ätherischen Geruch an und gährt rascher und lebhafter als solcher Most, der dem Luftzutritt nur wenig ausgesetzt war. Pasteur hält deshalb ein vorläufiges Imprägniren mit Sauerstoff für geeignet, die Gährung in rascher Folge zum Abschluß zu bringen. — Selbstverständlich enthält auch der gährende Most wie der frische Wein nur Kohlensäure; erst nach dem Ueberfüllen des jungen Weins in Fässer verringert sich dessen Kohlensäuregehalt in Folge der Gasdiffusion durch die Wandungen; der Sauerstoff der eindringenden Luft wird von den oxydirbaren Bestandtheilen des Weins gebunden und der Stickstoff bis zur Sättigung gelöst. In einem Liter jungen Weins, der dem Gährgefäße entnommen war, fand Pasteur 1,481 Liter Kohlensäure bei 7°; in demselben Wein nach zweijähriger Aufbewahrung und zweimaligem Ueberfüllen nur noch 200 CC. im Liter; der Stickstoffgehalt in demselben Volum

Wein.

(1) Dingl. pol. J. CLXVIII, 456; Chem. Centr. 1864, 144. —  
(2) Compt. rend. LVII, 936, 981; Instit. 1862, 401; Bull. soc. chim. VI, 890; Chem. Centr. 1864, 212.

**Wein.** betrug bei allen von Pasteur untersuchten Weinen etwa 16 CC. (1). — Pasteur berechnet das Maximum von Sauerstoff, welches der Wein bei 3- bis 4jähriger Lagerung im Fafs aufnimmt, aus dem Betrag der Verdunstung auf 30 bis 40 CC. für jedes Liter; Er schließt aus besonderen Versuchen, daß von dieser allmählig stattfindenden Oxydation, die sich, wiewohl schwächer, auch in Flaschen noch fortsetzt, die Verbesserung des Weins und die Bildung der Absätze, überhaupt die Entwicklung derjenigen Eigenschaften, welche „altem Wein“ zukommen, abhängig ist. Junger Wein, der in völlig luftdicht verschlossenen Gefäßen aufbewahrt wird, behält seinen herben und grünen Geschmack und bildet keine Absätze. — Pasteur giebt noch an, daß bei Luftabschluß aufbewahrter Wein keinen freien Sauerstoff enthält; der Luft dargeboten sättige er sich dagegen in dem Maße, daß die gelöste Luft an Sauerstoff reicher werde als die atmosphärische. Nur wenn eine Haut von *Mycoderma vini* den Wein überzieht, nimmt er auch bei vollem Luftzutritt keinen Sauerstoff auf. — Eine Stütze finden Pasteur's Ansichten in den Angaben, welche Nicklès (2) über die Bereitung und Eigenschaften des Schaufelweins (*vin de pelle*) gemacht hat. Dieser (nur in Lothringen bekannte) Wein, welcher sogleich nach der Gährung das Arom und die wesentlichen Eigenschaften eines alten Weins besitzen soll, wird dort auf die Weise erhalten, daß die zerquetschten Trauben in Kufen während 48 Stunden anhaltend mit eisernen Schaufeln oder Stangen durcheinander gearbeitet werden, wonach man sie der Ruhe überläßt. Die Gährung, die bis dahin durch die Bewegung gehindert war, tritt alsdann so schnell ein, daß

(1) In seit drei Jahren in Flaschen aufbewahrtem Formichon-Wein von 1859 fanden Berthelot und A. Fleurieu (Compt. rend. LVII, 898; Chem. Centr. 1864, 207) Kohlensäure (in wechselnder und um so geringerer Menge, je länger die Gährung beendet war) und Stickstoff (etwa 20 CC. im Liter). Sauerstoffgas war keine Spur vorhanden. —

(2) J. pharm. [3] XLIV, 898.

die Kämme schon nach 12 Stunden in die Höhe steigen. In diesem Zeitpunkt wird der Most in Fässer gezogen, die zu drei Viertheilen gefüllt und im leeren Theil geschwefelt werden und worin sich die Gährung vollendet. Die einflussreichen Momente dieses Verfahrens sieht Nicklès darin, daß die mechanische Bearbeitung, indem sie die Gährung verzögert, eine Concentration des Mostes durch vermehrte Verdunstung und eine intensive Einwirkung des Sauerstoffs herbeiführt, die Kämme der Trauben, sowie die gerbstoffhaltigen Hüllen zerkleinert und mit dem Saft in vielfältige Berührung bringt. Nicklès ist insbesondere der Ansicht, daß die Einwirkung des Sauerstoffs die Bildung der Säuren und in Folge davon die der neutralen und sauren Aether begünstige. Gallussäure, die in den nicht nach diesem Verfahren bereiteten Weinen von gleicher Herkunft enthalten ist, findet sich in dem Schaufelwein nicht.

Béchamp (1) hat erörtert, daß der frische rothe Wein vor der völligen Beendigung der stürmischen Gährung von den Kämmen abgezogen werden müsse, sofern in diesen bei Luftzutritt schnell Schimmelbildung stattfindet. Er hat zugleich Verbesserungen in dem Verfahren vorgeschlagen.

Nach Berthelot (2) verliert der Wein seinen Geruch in kurzer Zeit ganz vollständig, wenn er, auch bei Vermeidung aller Verdunstung (über Quecksilber), mit Sauerstoff gesättigt wird. Im ersten Augenblick nimmt derselbe allerdings, wie das entbundene correspondirende Volum von Stickstoff zeigt, nur die seinem Lösungsvermögen entsprechende Menge Sauerstoff auf; versucht man jedoch, das gelöste Gas durch Einleiten von Kohlensäure sogleich auszutreiben, so zeigen sich auf 1 Liter Wein

(1) Compt. rend. LVII, 674; Bull. soc. chim. VI, 63; Chem. Centr. 1864, 220; Dingl. pol. J. CLXXI, 303; Chem. News IX, 109. —

(2) Compt. rend. LVII, 795; Chem. Centr. 1864, 211.



**Wein.** 10,5 CC., d. h.  $\frac{2}{3}$  der ganzen anfänglich gelösten Menge gebunden. Auf diese erste rasche Absorption folgt während einiger Zeit eine langsamere: im Laufe zweier weiteren Tage hatte 1 Liter noch 10 CC., und nach abermals zwei Tagen noch 4,5 CC. aufgenommen. In der Wärme scheint diese Bindung von Sauerstoff, bei welcher die rothe Farbe des Weins sich erhöht, schneller stattzufinden; bei Zusatz von freiem Alkali ist sie eine fast augenblickliche. Berthelot hebt im Anschluß hieran hervor, wie sorgfältig fertiger Wein vor Luftzutritt zu schützen sei, insofern 1 Liter Wein bei anhaltendem Contact mit 50 CC. Luft sein Bouquet verliere. — E. J. Maumené (1) fand, in Uebereinstimmung mit Seinen früheren Mittheilungen (2), diese Angaben nicht bestätigt; nach Ihm rührt der Erfolg in Berthelot's Versuchen vom angewandten Quecksilber her, dessen Wirkung um so schneller stattfindet, je unreiner es ist. — Berthelot (3) hat hierauf bestimmter erwiedert, daß die Oxydation des (Burgunder) Weins beim Schütteln mit Sauerstoff oder mit Luft mit der Anwesenheit des Quecksilbers in keinem Zusammenhang stehe; Wein, welcher den Sauerstoff länger als einige Minuten in einfacher Lösung halten kann, sei ein verdorbener Wein. Berthelot ist der Ansicht, daß die Absätze im Wein durch die Oxydation der aldehydartigen, von Ihm entdeckten Substanz (vgl. S. 772 f.) veranlaßt werden, welche hierbei in einen harzigen Körper übergehe und sich mit einem Theil des Farbstoffs und des Weinstein als unlösliche Verbindung abscheide, weshalb auch der Wein meistens eine viel geringere Menge von Weinstein enthalte, als diejenige ist, welche seinem Lösungsvermögen für das reine Salz entspricht. — Im Bouquet der Weine nimmt Berthelot außer den zusammengesetzten Aethern noch neutrale Producte der mäßigen, von Pasteur

(1) Compt. rend. LVII, 957; Chem. Centr. 1864, 214. — (2) Jahresber. f. 1861, 928. — (3) Compt. rend. LVII, 983; Chem. Centr. 1864, 215.

beschriebenen Einwirkung des Sauerstoffs an. Nur die letzteren, zu welchen auch die aldehydartige Substanz gehört, verschwinden wieder bei fortgesetzter übermäßiger Oxydation. Wein mit wohl entwickeltem Bouquet sei demnach ein intermediäres Product und ähnliches gelte auch für andere gegohrene Flüssigkeiten. — Auf abermalige, denselben Gegenstand betreffende Bemerkungen von Maumené (1), der Seine früheren Angaben aufrecht erhält, und von Berthelot (2) können wir nur hinweisen.

Weitere Mittheilungen von Berthelot (3) beziehen sich auf den Gehalt der Weine an zusammengesetzten Aethern. Er zeigt darin zunächst, wie nach der von Ihm festgestellten Thatsache, daß in sehr verdünnten Flüssigkeiten die Menge der gebildeten zusammengesetzten Aether jener der Säure proportional ist (vgl. S. 461), die Menge des an Säuren getretenen Alkohols sich berechnen läßt, wenn die Menge des Wassers, des Alkohols und der freien Säure (diese durch Titiren) bestimmt wurde. Er giebt hierfür die Formel  $y = 1,17 A + 2,8$ , in welcher A den Procentgehalt an Alkohol (als Aethylalkohol betrachtet und auf eine Mischung von reinem Alkohol und Wasser bezogen) und y das Gewicht des durch die Säure gebundenen Alkohols bezeichnet, wenn die ganze, der vorhandenen Säure äquivalente Menge von Alkohol = 100 gesetzt wird. Anwendbar bleibt diese Formel (deren Werth bei der Unsicherheit mehrerer Elemente, insbesondere bezüglich der Natur der Säure, etwas zweifelhaft erscheint), so lange der Alkoholgehalt 25 pC. nicht übersteigt und das Alter des Weins voraussetzen läßt, daß der Gleichgewichtszustand (vgl. S. 456) bereits eingetreten ist. Berthelot bespricht ferner in allgemeiner Weise die successive Bildung zusammengesetzter Aether und die Abhängig-

(1) Compt. rend. LVII, 1082; LVIII, 187. — (2) Compt. rend. LVIII, 80. — (3) Compt. rend. LVII, 231; Dingl. pol. J. CLXXI, 220; Chem. Centr. 1864, 199; J. pr. Chem. XCII, 248.

Wein. keit derselben von der Zunahme oder Verminderung des Alkohol- und Säuregehaltes im Wein. — Bezüglich der Natur der im Wein enthaltenen Säuren schließt Berthelot in einer späteren Abhandlung (1), daß dieselben zum größten Theil nichtflüchtige mehrbasische sind, sofern der Wein gewöhnlich den Geruch der fetten Säuren nicht zeigt und, mit seinem gleichen Volum Aether geschüttelt, an diesen nur unerhebliche Spuren von Säure abgibt. Da überdies Aether aus Wein, der mit Kali schwach übersättigt wurde, nur Spuren zusammengesetzter Aether aufnimmt (die denselben entsprechende Menge Alkohol beträgt nur 0,0033 bis 0,0083 pC. vom Gewichte des Weins), so müssen die im Wein enthaltenen zusammengesetzten Aether wesentlich Aethersäuren sein, wie sie nach besonderen Versuchen Berthelot's bei der Einwirkung mehrbasischer Säuren (Bernsteinsäure, Weinsäure) auf eine Mischung von 10 Th. Alkohol und 90 Th. Wasser entstehen und welche nicht sowohl auf den Geruch als auf den Geschmack influiren. — Schüttelt man Wein in der Kälte mit Aether und verdunstet den ätherischen Auszug bei gewöhnlicher Temperatur und unter Luftabschluß, so bleibt ein weniger als 0,1 pC. vom Gewichte des Weins betragender Rückstand, in welchem der allgemeine Weingeruch und der besondere des untersuchten vereinigt sind, während der extrahirte Wein dieselben vollständig verloren hat. In diesem durch die Einwirkung der Wärme wie der Luft sehr leicht veränderlichen (aus Burgunder- und Bordeauxwein erhaltenen) Extract fand Berthelot 1) eine kleine Menge Amylalkohol; 2) ein in Wasser unlösliches flüchtiges Oel, vielleicht Oenanthäther (*éther oenanthique*); 3) wenig freie Säure und gelben Farbstoff; 4) als wichtigsten, den Weingeschmack und das Arom des Weins

(1) Compt. rend. LVII, 287; Dingl. pol. J. CLXXI, 224; Chem. Centr. 1864, 202.

hauptsächlich bedingenden Stoff eine nicht flüchtige, in Wasser, Alkohol und Aether lösliche Substanz, welche ihrer wässerigen Lösung durch Aether entzogen wird, durch die Einwirkung der atmosphärischen Luft sehr schnell zerstört zu werden scheint und gegen ammoniakalische Silberlösung, gegen alkalische Kupferoxydlösung und gegen Kalilauge das Verhalten der Aldehyde zeigt. Von dem gewöhnlichen Aldehyd (den Berthelot im Wein nicht auffand) ist diese Substanz verschieden; 5) einen schwerflüchtigen Körper von schwachem Weingeruch, welcher nicht auf ammoniakalische Silberlösung wirkt und vielleicht nur ein Zersetzungsproduct des vorhergehenden ist. Eine genauere Untersuchung dieser Substanzen war ihrer geringen Menge wegen nicht möglich.

Maumené (1) leitet nach synthetischen Versuchen den Weingeruch von Oenanthäther (den Er durch Destillation der frischen Weinhefe mit Wasser erhielt) und das Bouquet von Buttersäureäthyläther, Baldriansäureamyläther und ähnlichen zusammengesetzten Aethern der Fettsäurereihe ab.

Nach Beobachtungen von Béchamp (2) bildet sich bei der alkoholischen Gährung des Zuckers stets (und auch bei Abschlus des Sauerstoffs der Luft) etwas Essigsäure neben einer geringeren Menge ihrer Verwandten von höherem Siedepunkt. Das Gährungsproduct von 19 Kilogramm. Rohrzucker lieferte 65 Grm. krystallisirtes essigs. Natron und aus diesem wurden etwa 2 CC. ölartiger Säuren abgeschieden. Pasteur (3) bestätigt die Bildung der

(1) Compt. rend. LVII, 482, wo Dumas mittheilt, daß Er bezüglich des Bouquet's schon früher zu demselben Resultat gekommen sei; J. pharm. [3] XLV, 90; Chem. Centr. 1864, 210. — (2) Compt. rend. LVI, 969, 1086, 1281; Rép. chim. pure V, 575; Chem. Centr. 1864, 216, 218; J. pr. Chem. XCI, 91. — (3) Compt. rend. LVI, 989; 1109; Rép. chim. pure V, 576; Chem. Centr. 1864, 217, 218; J. pr. Chem. XCI, 92.

**Wein.** Essigsäure bei der alkoholischen Gährung. Er vermuthet aber, dieselbe sei nicht ein unmittelbares Gährungsproduct des Zuckers, sondern sie entstehe durch die Wirkung eines der Bierhefe häufig beigemengten fadenförmigen Ferments. Die schon von Lavoisier beobachtete Säure sei wohl zum grösseren Theil durch Einwirkung der Luft auf den Alkohol entstanden. — Maumené (1) bestreitet dagegen Béchamp's Angaben; gut bereiteter Wein enthält nach Ihm keine Essigsäure. Béchamp (2) hat hierauf durch neue Versuche gezeigt, daß auch der frische filtrirte Most bei der Destillation flüchtige Säuren liefert, deren Menge sich zu der bei der Gährung desselben Mostes gebildeten ungefähr wie 1 zu 5 verhält. S. de Luca (3) erinnert ebenfalls daran, daß Silvestri und Gianelli (4) in toscanischem Wein die Anwesenheit von Essigsäure und auch von Glycerin dargethan hatten.

**Milch.** A. Müller (5) machte Mittheilung darüber, wie sich die Bestandtheile der Milch beim Buttern in die einzelnen Producte vertheilen; ferner (6) über die süsse Milchgährung (Auflösung der Häute, welche die Fettkügelchen einhüllen), die Aufrahmung und die Butterungsreife der Milch, und weiter (7) über die Umstände, welche auf die saure Milchgährung von Einfluß sind.

**Viehmästung.** J. Reiset (8) beschrieb vergleichende Versuche über den Werth der Runkelrüben, im rohen und gekochten Zustand und als ausgepresstes Mark, zur Viehmästung.

---

(1) Compt. rend. LVII, 398; Chem. Centr. 1864, 219. — (2) Compt. rend. LVII, 496; Chem. Centr. 1864, 210. — (3) Compt. rend. LVII, 520; J. pharm. [8] XLIV, 406; Chem. Centr. 1864, 220. — (4) Jahrb. f. 1859, 738 — (5) J. pr. Chem. LXXXVIII, 234. — (6) J. pr. Chem. XC, 852; Chem. Centr. 1864, 656. — (7) J. pr. Chem. XC, 854; Chem. Centr. 1864, 656. — (8) Compt. rend. LVI, 605; Rép. chim. appliquée V, 246.

R. Jacobi (1) machte Mittheilung über die Gewinnung und Verwerthung der Torfe im Allgemeinen und eines solchen in der russischen Grafschaft Borch, in der Nähe von Twer vorkommenden insbesondere. Rob. Hoffmann (2) untersuchte verschiedene Torfe und bestimmte ihr Verhalten gegen Wasser, Wasserdampf und Ammoniak. — Grundmann (3) besprach den Einfluß der Verwitterung auf Steinkohlen. Nach neunmonathlicher Lagerung verloren Kleinkohlen, hauptsächlich durch Bildung von Kohlensäure, fast 58 pC. an Gewicht; der Wasserstoffgehalt nahm nur wenig ab. — Die Bereitung der Coaks wurde von Barré (4) beschrieben. — E. S. Wayne (5) machte auf den Natrongehalt der Steinkohlen aufmerksam. Am äußeren Boden einer Destillirblase, welche lange Zeit ausschließlich mit Coaks geheizt wurde, beobachtete er einen Beschlag, der neben Thonerde, Kieselsäure und Eisenoxyd auch schwefels. Natron enthielt.

Brennstoffe.

G. Thenius untersuchte Torf von Salzburg (6) und Braunkohle von Ellnbogen (7) bezüglich ihrer Verwendbarkeit zur Darstellung von Photogen und Paraffin. H. Lahore (8) beschrieb einen Apparat mit drehbaren Retorten zur Destillation von Schiefen, Asphalt und ähnlichem Material; W. M. Williams (9) einen zu solchen Destillationen bestimmten Flammenofen. J. J. Breiten-

Leuchtstoffe.  
Paraffin und  
Kohlenwasserstoffe  
zur Beleuchtung.

(1) Dingl. pol. J. CLXVIII, 295. — (2) J. pr. Chem. LXXXVIII, 206; im Ausz. Chem. Centr. 1863, 522; Bull. soc. chim. V, 428. — (3) Dingl. pol. J. CLXIX, 320; Chem. Centr. 1864, 735. — (4) Ann. min. [6] IV, 1. — (5) Chem. News VII, 145. — (6) Dingl. pol. J. CLXIX, 362; CLXX, 296, 361. — (7) Dingl. pol. J. CLXIX, 467. — (8) Aus Armengaud's Génie industriel 1862, Decemb., 304 in Dingl. pol. J. CLXX, 104. — (9) Aus le Technologiste 1863, Juni, 458 durch polyt. Centralbl. 1863, 1163 in Dingl. pol. J. CLXX, 106.

lohner (1) theilte ein Verfahren mit, um die aus Torftheer erhaltenen Oele, welche wegen ihres niedrigen Siedepunktes bei hohem spec. Gewicht nur unvollkommene Leuchtstoffe sind und in Folge ihres Gehaltes an oxydirbaren Stoffen bei der Aufbewahrung eine dunkle Farbe annehmen, durch schwaches Glühen zu verbessern. Die vorläufig schon mit Lauge und Schwefelsäure behandelten Oele werden bei rascher Destillation durch ein zum Rothglühen erhitztes flaches eisernes Rohr getrieben und die verdichteten Producte (etwa 92 pC. des zur Destillation kommenden Oeles betragend) wie gewöhnlich gereinigt und geschieden. Die so erhaltenen Oele (Pyrogene genannt) haben ein niedrigeres spec. Gewicht als die ursprünglichen (bis 0,715), einen eigenthümlichen aromatischen Geruch und sind von den oxydirbaren, sich färbenden Stoffen frei.

R. Jacobi (2) beschrieb Misch- und Waschapparate für die Verarbeitung von Mineralölen.

Erdöl.

Ueber Vorkommen, Gewinnung und Reinigung des Erdöls in Canada wurden Mittheilungen gemacht von Gauldrée Boileau (3) und Hix (4); über die Darstellung von Leuchtgas aus Erdöl und Wasser durch gleichzeitige Zersetzung in der Glühhitze von M. H. Youle Hinde (5). Einige physikalische Eigenschaften dieses amerikanischen Erdöls und der daraus durch fractionirte Destillation gewonnenen, zur Beleuchtung und zu anderen Zwecken verwendbaren Oele bestimmten Wiederhold (6), A. Vogel (7), O. Buchner (8) und Fr.

(1) Dingl. pol. J. CLXVII, 878; Chem. Centr. 1868, 759; Bull. soc. chim. VI, 71. — (2) Dingl. pol. J. CLXVIII, 261; CLXIX, 120. — (3) Ann. min. [6] IV, 105. — (4) Rép. chim. appliquée V, 346; eine Zusammenstellung des über Vorkommen und Gewinnung dieser Oele Bekannten findet sich auch Chem. Centr. 1868, 609. — (5) Ann. min. [6] IV, 117. — (6) Dingl. pol. J. CLXVII, 68, 459; Chem. Centr. 1868, 612. — (7) Dingl. pol. J. CLXVII, 225; Chem. Centr. 1868, 617. — (8) Dingl. pol. J. CLXIX, 339.

Weil (1). Umfassendere Versuche über denselben Gegenstand, bei welchen pennsylvanisches und canadisches Erdöl bezüglich ihrer Eigenschaften verglichen und auch die Menge und der Leuchtwerth des Gases bestimmt wurden, welches aus denselben durch Zersetzung in der Glühhitze erhalten werden kann, veröffentlichte P. Bolley (2). G. C. Wittstein (3) bestimmte das spec. Gewicht, den Siedepunkt, die Verdampfbarkeit und die niedrigste Entzündungstemperatur von rohem und rectificirtem amerikanischem Erdöl, von Schieferöl, Photogen, Terpentinöl und Solaröl. Rectificirtes Erdöl begann bei  $39^{\circ}$  zu sieden; Photogen bei  $45^{\circ}$ , rohes Erdöl bei  $50^{\circ}$ , Schieferöl bei  $51^{\circ}$  und Solaröl bei  $155^{\circ}$ ; die Verdunstung des rectificirten Erdöls und des Schieferöls betrug dagegen bei niedriger Temperatur mehr als das doppelte von jener des Photogens. Schieferöl und Erdöl (rohes und rectificirtes) sind, sofern sie sich bei Annäherung eines brennenden Körpers schon gegen  $7$  bis  $8^{\circ}$  entzünden, von nahezu gleicher Gefährlichkeit; Photogen und Terpentinöl können durch Annäherung einer Flamme erst entzündet werden, wenn sie bis  $38^{\circ}$  erhitzt sind; Solaröl, ähnlich den fetten Oelen, erst bei  $115^{\circ}$ .

H. Vohl (5) machte auf einen nicht unerheblichen Schwefelgehalt vieler ätherischen Beleuchtungsstoffe, insbesondere des Schieferöls und zum Theil auch des käuflichen Benzols aufmerksam, welchen Er in dem unterhalb  $80^{\circ}$  siedenden Antheil dieser Oele durch Zusatz von Kalium oder Natrium (wobei sich unter Gasentwicklung Schwefelmetall bildet) nachgewiesen hat. Vohl nimmt an, daß dieser Schwefel in organischer Verbindung existire; doch

(1) *Aus le Technologiste* 1862, December, 182 durch *polytechn. Centralbl.* 1863, 416 in *Chem. Centr.* 1863, 912. — (2) *Dingl. pol. J.* CLXIX, 128; im *Ausz. Chem. Centr.* 1863, 617; *N. Arch. ph. nat.* XVII, 388; *Rép. chim. appliquée* V, 804. — (3) *Vierteljahrsschr. pr. Pharm.* XII, 848. — (4) *Ann. ch. phys.* [8] LXVIII, 409; *Dingl. pol. J.* CLXX, 118. — (5) *Dingl. pol. J.* CLXVIII, 49; *Zeitschr. anal. Chem.* II, 442; *Rép. chim. appliquée* V, 845.



könne bei ungentügender Reinigung, insbesondere in Folge eines Aldehyd- oder Acetongehaltes der Oele, auch schweflige Säure zugegen sein. Aus Steinkohlenleuchtgas, welches weder Schwefelwasserstoff noch Schwefelkohlenstoff enthielt, konnte Vohl ebenfalls ein schwefelhaltiges Oel abscheiden, indem Er das Gas durch ein 30 Fuß langes, mittelst einer Mischung von Eis und Kochsalz abgekühltes Metallrohr leitete, wobei Naphtalin, Wasser und Benzol im festen Zustande zurückblieben.

Leuchtgas.

Dragendorff (1) untersuchte Steinkohlen aus der Gegend von Orenburg im Ural, W. King (2) verschiedene englische Steinkohlen bezüglich ihrer Brauchbarkeit zur Gewinnung von Leuchtgas. Aehnliche, nach einer vorläufigen Mittheilung bereits früher (3) angeführte Untersuchungen von grösserem Umfang und allgemeinerer Bedeutung hat de Communes de Marsilly (4) jetzt ausführlicher veröffentlicht.

W. R. Bowditch (5) beschrieb einen Apparat, um Leuchtgas in der Wärme mit Dämpfen flüssiger Kohlenwasserstoffe zu sättigen; L. P. Mongruel (6) einen solchen um nichtleuchtende brennbare Gase oder atmosphärische Luft mit Kohlenwasserstoffdämpfen zu imprägniren (7).

Um den Gehalt des Leuchtgases an Schwefelkohlenstoff zu bestimmen, läßt Lethéby (8) die Verbrennungsproducte des Gases gleichzeitig mit Ammoniak in einen Recipienten treten, oxydirt die Flüssigkeit mit Salpetersäure und fällt die Schwefelsäure als Barytsalz. Einen zu

(1) Russ. Zeitschr. f. Pharm. I, 388. — (2) Pharm. J. Trans. [2] IV, 507. — (3) Jahresber. f. 1862, 689. — (4) Ann. ch. phys. [3] LXIX, 297. — (5) Aus London Journal of arts 1863, Juli, 12 in Dingl. pol. J. CLXIX, 425. — (6) Aus London Journal of arts 1863, Juli, 13 in Dingl. pol. J. CLXIX, 336. — (7) R. v. Winiwarder erstattete über Mongruel's Verfahren Bericht in Dingl. pol. J. CLXIX, 73. — (8) Chem. News VII, 73; Zeitschr. anal. Chem. II, 441; Dingl. pol. J. CLXXI, 128.

dieser Verbrennung und Condensation geeigneten Apparat <sup>Leuchtgas.</sup> hat auch F. J. Evans (1) beschrieben.

T. L. Phipson (2) fand in dem Inhalt von Gasreinigern, welche mit Kalk und Eisenoxydhydrat beschickt und lange Zeit im Gebrauch gewesen waren, nach dem Aussetzen an die Luft Berlinerblau, grünes Eisencyantricyanid, freie Ferrocyanwasserstoffsäure (wodurch die Masse eine saure Reaction erhalte; gleichzeitig finde sich in derselben auch kohlens. Kalk), Schwefelcyanammonium und -calcium, Chlorammonium und unorganische Kalksalze, Eisenoxyd und bis zu 60 pC. Schwefel. Die Schwefelcyanverbindungen und die Ferrocyanwasserstoffsäure werden diesem Rückstand durch heisses Wasser entzogen (vgl. S. 746). H. F. R. Hubrecht (3) konnte dagegen in 50 CC. Gaswasser der Gröninger Gasfabrik nach dem Verdampfen mit wenig Kalihydrat weder Cyankalium noch Schwefelcyankalium nachweisen. In 100 CC. dieses Wassers fand Derselbe 2,425 Grm. Ammoniak, zum größten Theil als neutrales kohlens. Salz, zum kleineren als Schwefelammonium und unterschwefligs. Salz vorhanden; freies Ammoniak war nicht und Schwefelsäure nur spurweise zugegen.

Nach Untersuchungen von G. M. Blochmann (4) ist die Leuchtkraft der verschiedenen Kohlenwasserstoffe weder dem Kohlenstoffgehalt derselben, noch dem Verhältniß zwischen ihrem Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalt proportional. Um z. B. dem Wasserstoffgas dieselbe Leuchtkraft zu ertheilen, die es durch drei Volumprocente Benzoldampf erhält (diese Gasmischung, unter einem Druck

(1) Aus Journal für Gasbeleuchtung 1863, 353 in Dingl. pol. J. CLXXI, 127. — (2) Chem. News VII, 169; aus dem Artizan durch Bulletin de la société d'encouragement 1863, Juni, 379 in Dingl. pol. J. CLXX, 181; Chem. Centr. 1864, 766; Rép. chim. appliquée V, 172. — (3) Scheik. Onderz. III. deel, tweede stuk, Onderz. 194. — (4) Aus Journal für Gasbeleuchtung 1863, Juni, 213 in Dingl. pol. J. CLXXIX, 136.

**Leuchtgas.** von 29 MM. Wasserhöhe ausströmend, lieferte bei Blochmann's Versuchen die Normalflamme) ist das anderthalbfache Gewicht Amylendampf und das dreifache Gewicht Aethylen erforderlich. Der Leuchtwerth eines Gases hängt demnach noch von anderen nicht genau bekannten Umständen ab (wie Blochmann vermuthet, besonders von der verschiedenen Leichtigkeit, mit welcher die Kohlenwasserstoffe sich in der Flamme zersetzen), und es ist unzulässig, denselben aus der Zusammensetzung des Gases zu berechnen; auch die Menge von Sauerstoff, welche reinem Leuchtgas beigemischt werden muß um dessen Leuchtkraft zu vernichten, kann für diese keineswegs ein Maafs abgeben (1). Eine Mischung von 97 Vol. Wasserstoff und 3 Vol. Benzoldampf wurde schon durch 0,8 ihres Volums an atmosphärischer Luft nichtleuchtend, während 1 Vol. eines aus 73 Volumprocenten Wasserstoff und 27 Volumprocenten Aethylen bestehenden Gasgemenges von gleicher Leuchtkraft 2,4 Vol. Luft, also dreimal soviel wie im ersten Falle erforderte. Blochmann schreibt auch den nichtleuchtenden Gasen einen wesentlichen (von ihrer Flammentemperatur abhängigen) bis jetzt nicht genügend gekannten Einfluß auf die Leuchtkraft eines Gasgemenges zu und hält es hiernach kaum für möglich, die theoretische Leuchtkraft eines gegebenen Gasgemenges, selbst nur für eine bestimmte Form der Flamme und einen bestimmten Druck, voraus zu berechnen.

**Conserviren  
des Holzes.**

Rottier (2) glaubt gefunden zu haben, daß die Wirksamkeit des schweren Steinkohlentheeröles als holzconservirende Substanz nicht von dessen Gehalt an Phenylalkohol (der keine conservirende Eigenschaft habe), sondern von einem schwerflüchtigen grünen fluorescirenden

(1) Vgl. Jahresber. f. 1860, 713. — (2) Instit. 1868, 389.

Öel abhängig ist, welches bei der Destillation des Theers zuletzt mit Pyren und Paranaftalin übergeht. Melsens (1), der über Rottier's Untersuchungen kritisch berichtet hat, stimmt dieser Ansicht nicht bei.

F. Liesching (2) beschrieb ein von de Lapparent für die französische Marine eingeführtes Verfahren zum Conserviren des Bauholzes (Auslaugen des Holzes in fließendem Wasser, Trocknen in einer Atmosphäre von Rauch und oberflächliches Verkohlen).

F. Versmann und A. Oppenheim (3) haben gelegentlich einer auf das Unverbrennlichmachen der Gewebe bezüglichen Anzeige von A. Chevallier d. j. (4) an Ihre Versuche (5) über denselben Gegenstand erinnert. Sie empfehlen jetzt, außer dem schwefels. Ammoniak und dem neutralen wolframs. Natron, auch das phosphors. Ammoniak, für sich oder mit der Hälfte seines Gewichtes Chlorammonium gemischt. Die zum Imprägniren dienende Lösung soll 20 pC. dieser Salzmischung enthalten.

Unverbrennlichmachen von Geweben.

J. Stenhouse (6) wurde in England die Anwendung des Paraffins zum Imprägniren von Leder und Geweben, um diese luft- und wasserdicht zu machen, patentirt.

Wasserdichtmachen von Geweben und Leder.

Moison hat, wie Payen (7) berichtet, das Verfahren beim Entfetten der Wolle in der Weise modificirt, daß der fetthaltige Schwefelkohlenstoff durch einen warmen Luftstrom aus der Wolle verdrängt wird. G. Lunge (8) beschrieb gleichfalls einen neuen Apparat zum Entfetten der Wolle mittelst Schwefelkohlenstoff, sowie zur Extraction von Öelen und Fetten überhaupt.

Entfetten der Wolle.

---

(1) Instit. 1863, 240. — (2) Aus württemberg. Gewerbebl. 1862, Nr. 52 in Dingl. pol. J. CLXVII, 312; Chem. Centr. 1863, 938. — (3) Compt. rend. LVI, 850. — (4) Ebendas., 182. — (5) Jahresber. f. 1860, 715. — (6) Aus London Journal of arts 1862, September, 154 in Dingl. pol. J. CLXVII, 72. — (7) Aus Annales du Conservatoire des arts et métiers III, 55 in Dingl. pol. J. CLXX, 290. — (8) Dingl. pol. J. CLXX, 378.

[Färberei.  
Theorie der  
Färberei.]

Walter Crum (1) hat Seine frühere Untersuchung (2) über das Verhalten der Baumwolle zu Farbstoffen durch eine neuere Arbeit ergänzt. Mikroskopische Untersuchungen ließen ihn die Baumwollenfaser als einen mehr oder weniger zusammengedrückten und gedrehten Cylinder mit einer inneren, nach der Längsrichtung verlaufenden feinen Höhlung erkennen; das Vorhandensein seitlicher Poren oder Spalten (die er nicht auffinden konnte) erschließt er aus der Permeabilität der Baumwolle für Flüssigkeiten. Von der oberflächlichen Fixirung der Pigmente durch Eiweiß und ähnlich wirkende Substanzen absehend, unterscheidet Crum jetzt zwei Wege, auf welchen Farbstoffe und Beizen sich mit der Faser vereinigen können. Entweder werden sie durch Oberflächenwirkung („Porenanziehung“) von derselben zurückgehalten, oder sie dringen im gelösten Zustande in die Faser ein und bleiben nach der Entziehung des Lösungsmittels unlöslich zurück. Eine eigentlich chemische Verbindung findet niemals statt (3). Beispiele für die Wirkung der ersten Art liefert das Verhalten der Baumwolle zu farblosem Indigo, welchen sie seiner alkalischen Lösung vollständig entziehen kann; zu einer alkalischen Lösung von Bleioxyd, zu Gerbsäure und Safflor- oder Curcumafarbstoff. Wirkungen der zweiten Art zeigen sich bei den meisten Beizen, so bei essigs. Eisenoxydul (durch Verdampfen der Säure und Oxydation der Base), bei essigs. Eisenoxyd und essigs. Thonerde (durch Verdampfen), ferner bei der Bildung der Dampffarben (durch Reaction zweier löslicher Verbindungen und Fällung einer unlöslichen). Basisches Eisen- und Aluminiumchlorid dringen in Lösung in die Faser ein und lassen in den Höhlungen derselben colloïdales Hydrat zurück, indem

(1) Chem. Soc. J. [2] I, 1 und 404 mit Abbildungen; eine kurze Andeutung des Inhalts in Chem. Centr. 1863, 927; 1864, 288. —

(2) Ann. Ch. Pharm. LV, 220. — (3) Ueber denselben Gegenstand vgl. auch Jahresber. f. 1856, 822; f. 1858, 669; f. 1859, 747, 748.

das krystallisirbare neutrale Salz dialytisch wieder in die umgebende Flüssigkeit übergeht. — Crum bespricht dann noch das abweichende Verhalten der unreifen (sogenannten „todten“) Baumwolle, deren geringere Fähigkeit, Farbstoffe und Beizen aufzunehmen, Er von der dichteren Structur ihrer Wandungen ableitet; Er erörtert ferner den Einfluß, welchen das Bleichen und die Behandlung mit starken alkalischen Laugen (Mercerisiren (1)) auf die Baumwolle üben; durch letzteres werden nach Seiner Ansicht die Poren in der Faserwandung erweitert und in Folge hiervon nicht bloß in der Längshöhlung, sondern auch in der Faser selbst Farbstoff abgelagert.

Chevreul hat in zwei weiteren Abhandlungen (2) Einfluß des Wassers beim Färben. den Einfluß besprochen, welchen der Gehalt eines Wassers an verschiedenen Salzen bei der Anwendung desselben zum Färben auf den Erfolg haben kann. Das bei dieser Untersuchung von Ihm befolgte synthetische Verfahren empfiehlt Er (3) auch zur Prüfung der Mineralwässer anzuwenden, um über die für die arzneiliche Wirksamkeit wesentlichen Bestandtheile derselben Aufschluß zu erhalten. — Wagner (4) reinigt Wasser, welches doppelt-kohlens. Kalk enthält, für die Zwecke der Färberei durch Zusatz von Kalkwasser.

Fr. Stolba (5) und Scheurer-Kestner (6) haben Beizen. Analysen von käuflichen Eisenbeizen mitgetheilt, welche sich in beiden Fällen als Lösungen verschiedener basischer Eisensalze ergaben.

J. Lightfoot (7) hält Seine S. 712 erwähnte Methode zur Nachweisung kleiner Mengen von Fett mittelst Cam- Unterscheidung verschiedener Färbereien.

(1) Jahresber. f. 1851, 747. — (2) Auszugsweise in Compt. rend. LVII, 133; Bull. soc. chim. VI, 66. — (3) Compt. rend. LVII, 173. — (4) Aus Bulletin de la société industrielle de Mulhouse 1863, 272 in Dingl. pol. J. CLXIX, 225. — (5) J. pr. Chem. XC, 256; Chem. Centr. 1864, 432; Rép. chim. appliquée V, 468. — (6) Rép. chim. appliquée V, 470. — (7) Ebendaa., 181.

pher für geeignet zu entscheiden ob ein gegebener gefärbter Stoff ein Seifenbad erhalten habe, insofern mit Spuren von Seife imprägnirte Gewebe, in reines Wasser gebracht, ebenfalls die Rotation des Camphers hindern. Auf die Natur des Farbstoffs selbst seien dann weitere Schlüsse möglich.

Anilinfarbstoffe.

H. Vohl beschrieb die Darstellung von Nitrobenzol (1) und von Anilin (2) in großem Maßstabe; zur Reduction des Nitrobenzols wendet Derselbe eine alkalische Lösung von Traubenzucker an (vgl. auch S. 410).

P. Bolley (3) theilte einige auf die Darstellung von Anilinfarben bezügliche Untersuchungen mit (über die zur Bildung von Fuchsin aus Anilin nöthige Menge von Arsensäure, über die Bildung von Ammoniak und sogenanntem Harz bei dieser Darstellung, über Erythrobenzin, Anilinblau und einiges andere von practischer Bedeutung).

Anilinroth.

Vorschriften zur Bereitung von Anilinroth gaben G. Delvaux (4) (Einwirkenlassen von Anilinsalzen auf Anilin zu gleichen Aequivalenten), und C. H. Williams (5) (Erhitzen von 2 Aeq. essigs. Anilin mit 1 Aeq. „essigs. oder phosphors. Quecksilber“). Beide Verfahrungsweisen wurden in England patentirt (vgl. auch S. 416).

Anilinblau.

Anilinblau erhält A. Price (6) durch Erhitzen eines Anilinsalzes mit Fuchsin (im Verhältniß von 3 Gewichtsth. Anilin und 1 Gewichtsth. Fuchsin) auf 150° bis 190°. Die geschmolzene Masse wird mit verdünnter Schwefelsäure und Wasser ausgewaschen und in Alkohol gelöst. Nach

(1) Dingl. pol. J. CLXVII, 458; aus polytechn. Centralbl. 1863, 674 in Rép. chim. appliquée V, 261. — (2) Dingl. pol. J. CLXVII, 467; Rép. chim. appliquée V, 261. — (3) Dingl. pol. J. CLXVIII, 51; aus schweizerische polytechn. Zeitschrift VIII, 28 in Rép. chim. appliquée V, 119. — (4) Compt. rend. LVI, 446; Dingl. pol. J. CLXVIII, 142. — (5) Aus London Journal of arts 1863, Novemb., 288 in Dingl. pol. J. CLXX, 442. — (6) Aus London Journal of arts 1863, September, 146 in Dingl. pol. J. CLXX, 219; Chem. Centr. 1864, 719.

einer Vorschrift von W. A. Gilbee (1) wird 1 Th. Rosanilin (aus dem Anilinroth des Handels durch Alkalien gefällt) mit 5 Th. reinem essigs. Anilin erhitzt, das Product mit verdünnter Schwefelsäure ausgelaugt, mit Wasser ausgekocht, in concentrirter Schwefelsäure gelöst und der Farbstoff durch Eingießen dieser Lösung in vieles Wasser gefällt. Nach dem Trocknen bildet er ein kupferfarbenes Pulver. Durch längeres Erhitzen mit 8-10 Th. englischer Schwefelsäure auf etwa 130° geht er in eine in Wasser lösliche, durch Salzlösungen fällbare Modification (*Bleu soluble*) über; durch Erhitzen mit Kalilauge wird er in eine grau bis schwarz gefärbte basische Substanz verwandelt, welche Gilbee Bluin nennt und über deren Verhalten zu salzs. Anilin Er weitere Angaben macht. Price's und Gilbee's Darstellungsweisen wurden in England patentirt (vgl. auch S. 417).

Ein brauner Anilinfarbstoff wird nach G. De Laire (2), Anilinbraun. Dem die Darstellung desselben in England patentirt wurde, durch mehrstündiges Erhitzen von 1 Th. geschmolzenem Anilinblau oder -violett mit 4 Th. wasserfreiem salzs. Anilin auf 240° erhalten (zuletzt entwickeln sich gelbe Dämpfe und ein eigenthümlicher Knoblauchgeruch). Der Farbstoff ist in Wasser, Alkohol und Säuren löslich, durch Salze wird er aus der wässerigen Lösung gefällt.

Ueber das Färben und Drucken mit Anilinfarben liegen Mittheilungen (3) vor. Baumwolle nimmt diese Farbstoffe nur nach vorläufiger Behandlung mit Oelbeize genügend auf.

(1) Aus London Journal of arts 1863, März, 158 in Dingl. pol. J. CLXVIII, 141; Chem. Centr. 1863, 730. — (2) Aus London Journal of arts 1863, December, 848 in Dingl. pol. J. CLXXI, 72. — (3) Dingl. pol. J. CLXIX, 318; Chem. Centr. 1864, 732. — Auch über das Färben mit einem nicht näher beschriebenen Anilinschwarz wurde berichtet Dingl. pol. J. CLXVIII, 68 und Rép. chim. appliquée V, 119.



Naphtalin-  
farbstoffe.

Gelber Naphtalinfarbstoff wird nach W. E. Newton (1), Dem das Verfahren in England patentirt wurde, durch Kochen von 100 Th. Naphtalin mit 200 Th. Wasser und 20 Th. Salpetersäure von 1,30 spec. Gewicht, Auswaschen der Krystallmasse nach dem Erkalten und Digeriren mit heißem ammoniakalischem Wasser erhalten. Die durch Verdampfen concentrirte Lösung dient direct zum Färben.

Indigo.

E. Mulder (2) hat auf die Verluste aufmerksam gemacht, welche bei der jetzt üblichen Bereitungsweise des Indigos (durch Gährung des Saftes) unvermeidlich sind. Er empfiehlt, die Blätter der Indigopflanze im Vacuum mit siedendem Wasser auszuziehen und den im Vacuum erkalteten Auszug sogleich in verdünnte Säuren einfließen zu lassen.

Neue Färbematerialien.

Ueber zwei als Färbematerialien aus Montevideo eingeführte Wurzeln, von welchen die eine wahrscheinlich Alizarin, die andere einen dem Luteolin ähnlichen gelben Farbstoff enthält, hat F. Weil (3) berichtet und das Verhalten der Auszüge gegen Reagentien und Stoffe beschrieben.

Mineral-  
farben.  
Zinkoxyd.

G. Darlington (4) beschrieb die directe Darstellung von Zinkoxyd durch Reduction der mit Anthracit gemengten Erze im Gebläseofen und Verbrennen der entweichenden Dämpfe.

Chromgrün.

Zur Darstellung von Chromgrün mischt G. Schnitzer (5) 15 Th. zweifach-chroms. Kali mit 36 Th. krystal-

(1) Aus London Journal of arts 1868, December, 848 in Dingl. pol. J. CLXXI, 72. — (2) Scheik. Onderz. III. deel, tweede stuk, Onderz. 168. — (3) Aus le Technologiste 1862, Februar, 128 durch polytechn. Centralbl. 1863, 491 in Chem. Centr. 1863, 909. — (4) Aus Mining und Smelting Magazine III, 18 durch berg- und hüttenmännische Zeitung 1868, Nr. 24 in Dingl. pol. J. CLXIX, 445; Chem. Centr. 1868, 957. — (5) Dingl. pol. J. CLXX, 285.

lisirtem, in seinem Krystallwasser geschmolzenen phosphors. Natron, setzt 6 Th. Weinsäure zu, befeuchtet die poröse Substanz, welche nach der heftigen Einwirkung zurückbleibt, mit wenig Salzsäure und laugt sie zuerst mit kaltem, dann mit kochendem Wasser aus. In seinen Eigenschaften soll das Product mit Guignet's Grün (1) übereinstimmen.

Eine neue, im Handel als „englisches Grün“ bezeichnete Farbe besteht nach einer Analyse von Ch. Mène (2) aus :

Englisches  
Grün.

BaO, SO <sub>2</sub>	FeO	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	NaO	CaO	Summe
78,0	4,0	8,8	4,0	2,5	0,7	98,0

Barluet fand dagegen, wie Barreswil (3) mittheilt, ein neues englisches Grün aus einer Mischung von blauem Ultramarin und chroms. Bleioxyd bestehend. Barreswil vermuthet, daß diese Farbe mit der von Mène untersuchten identisch ist.

Nach C. L. Burton (4) setzt sich Bleioxyd mit salpeters. Kali oder Natron in dunkler Rothglühhitze in Mennige und salpetrigs. Alkalisalz um, entsprechend der Gleichung :  $6 \text{PbO} + \text{KO}, \text{NO}_3 = 2 \text{Pb}_3\text{O}_4 + \text{KO}, \text{NO}_2$ . Bleioxydsalze mit beständigeren Säuren zeigen bei Gegenwart einer zu ihrer Zersetzung genügenden Menge von kohlen. Alkali dasselbe Verhalten. Ein hierauf gegründetes Verfahren, Mennige von schön zinnoberrother Farbe und der constanten Zusammensetzung  $\text{Pb}_3\text{O}_4$  durch Erhitzen von 6 Aeq. Bleioxyd mit 1 Aeq. salpeters. Alkali oder von 6 Aeq. Chlorblei, schwefels. Bleioxyd oder anderen Bleisalzen mit 1 Aeq. kohlen. Natron und 1 Aeq. sal-

Mennige.

(1) Jahresber. f. 1859, 761; vgl. auch Jahresber. f. 1862, 700. —  
 (2) Rép. chim. appliquée V, 280. — (3) Rép. chim. appliquée V, 282.  
 (4) Aus Practical Mechanic's Journal 1863, Januar, 266 in Dingl. pol. J. CLXVII, 361; Chem. Centr. 1863, 639.

**Mennige.** peters. Alkali, und Auslaugen des Productes zu erhalten, wurde J. H. Johnson in England patentirt.

M. L. Moissenet (1) hat die fabrikmässige Darstellung der Mennige in Shrewsbury beschrieben.

(1) Aus Ann. min. [4] I, Nr. 3 durch polytechn. Centralbl. 1863, 1434 in Chem. Centr. 1863, 1069; Dingl. pol. J. CLXXI, 207.



# Mineralogie.

---

Wenn das Wesen des Isomorphismus darin besteht, daß analog constituirte Körper in jedem beliebigen Mischungsverhältniß ohne Aenderung der Krystallform zusammenkrystallisiren können; wenn ferner der Dimorphismus eine absolute Identität der chemischen Zusammensetzung bei ungleicher Krystallform voraussetzt, so kennt man doch auch Fälle, daß beim Zusammenkrystallisiren analog constituirter Verbindungen die Krystallform eine Aenderung erleidet. Dieses letztere Verhältniß bezeichnet Descloizeaux (1) als „Pseudodimorphismus“. Der Pyroxen, als dessen Repräsentanten nach Ihm Diopsid, Hedenbergit und Augit zu betrachten und durch das gleichzeitige Vorhandensein von CaO und MgO, oder CaO und FeO ausgezeichnet sind, wird in den kalkfreien Varietäten: Enstatit, Bronzit und Hypersthen *rhombisch* (2), bei vorwaltendem Mangangehalt (Rhodonit) *triklinometrisch*, während der reine Kalkpyroxen (Wollastonit) zwar *monoklinometrisch*, aber nicht auf die eigentliche Pyroxenform zurückführbar ist. Aehnliche Eigenschaften zeigt auch

Allgemeines.  
Pseudodimorphismus.

(1) Compt. rend. LVI, 1018; Instit. 1868, 163; Bull. soc. chim. V, 290. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1861, 988.

Pseudo-  
dimorphis-  
mus.

der Amphibol, für welchen Descloizeaux die CaO-, MgO- und FeO-haltenden Varietäten (Tremolith, Strahlstein, Hornblende) als typische annimmt und dessen monoklinometrische Gestalt bei dem kalkfreien Anthophyllit in eine rhombische übergegangen ist. Die nicht auf einander beziehbaren Formen des Epidots und Zoisits werden bei analoger chemischer Constitution beider Mineralien durch einen in ersterem größeren, die Thonerde ersetzenden Eisenoxydgehalt erzeugt, wie beim Orthoklas und Albit durch den vorwaltenden Kali- oder Natrongehalt. Als fernere Beispiele für den Pseudodimorphismus führt Descloizeaux das rhombische schwefels. Kali ( $\text{KO}, \text{SO}_3$ ) auf, welches als  $3(\text{KO}, \text{SO}_3) + \text{NaO}, \text{SO}_3$  hexagonal (1) ist, ferner die *Spinelle*, welche durch Aufnahme von Beryllerde als Chrysoberyll (Cymophan) rhombisch krystallisiren. Der Wagnerit:  $3\text{RO}, \text{PO}_5 + \text{R}(\text{F}, \text{Cl})$ , welcher von H. Sainte-Claire Deville und Caron (2) künstlich als Kalk- und auch als Magnesia-Wagnerit dargestellt worden, krystallisirt in der ersteren Modification rhombisch, in der anderen wie der natürliche monoklinometrisch.

Metal-  
loïde.  
Schwefel.

Ueber die Krystallformen des Schwefels aus den Gruben von Cesena, Forli und Urbino hat G. Bianconi (3) Mittheilungen gemacht.

Der sogenannte chimische Schwefel, welcher namentlich an der Mündung des Baches Potscha in den Chima, in der Nähe des Dörfchens Seredpogoskoja im Schenkurskischen, ferner auch bei dem Dorfe Seredmechrenskoje im Cholmogorskischen Kreise in Rußland, meist als ein, an den Ufern der Bäche (welche ihren Ursprung in ausgedehnten, stark nach Schwefelwasserstoff riechenden Morä-

(1) Vgl. Mitscherlich in Pogg. Ann. LVIII, 468 auch Jahresber. f. 1861, 171. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1858, 78; ausführlich in Ann. ch. phys. [3] LXVII, 348; auch diesen Jahresber. 145. — (3) Aus Jahrb. Min. 1863, 839 hier aus „Bianconi's Descrizione delle forme cristalline di Zolfo delle miniere del Cesenate (Bologna 1861).

sten nehmen) abgesetzter oder auf der Oberfläche des Wassers schwimmender Rahm von den Bauern jener Gegend gesammelt wird, enthält nach der Analyse von Ed. Marquis (1) in 6,129 Grm. :

5 Vegetabilische Reste	Sand	Wasser	$\text{Fe}_2\text{O}_3, \text{Al}_2\text{O}_3, \text{KO}, \text{SO}_3$
5,514	0,264	0,282	0,054
			0,088.

Sartorius von Waltershausen (2) beschreibt eine Verwachsung von 5 Tetraëdern des Diamants, bei welcher je zwei Individuen mit ihren Flächen so zusammengelegt sind, daß die freien Flächen die Gruppe zu einer fünfseitigen Doppelpyramide schließen. Die beiden extremen Individuen lassen zwischen sich einen Winkel von  $7^\circ 22' 43''$ . An der Basis der Pyramide zeigen sich auch einspringende Winkel von  $-\frac{0}{2}$ . und an einer Spitze derselben wurde eine Fläche des Triakisoctaëders 2 O. beobachtet. Diamant.

Wie Kokscharow (3) mittheilt, so kommen in der dem Herrn Alibert gehörenden Graphitgrube Mariinskoi (Gouv. Irkutsk, in Batugolskoi-Golez, zwischen den Flüssen Besimiannaia und Batugol, im Tunkinsker Gebirge) ziemlich häufig faserige Graphitvarietäten vor, deren Structur an die des Holzes erinnert. Kokscharow fügt davon einen nach einer Photographie gefertigten Holzschnitt bei. Graphit.

Am Gold, welches in Australien durch Abdestilliren des Quecksilbers von künstlichem Goldamalgam erhalten wurde, beobachtete V. v. Lang (4) durch Unterdrückung von einzelnen Würfel- und Dodecaëderflächen pyramidal erscheinende ziemlich große Krystalle, welche außer den Flächen jener Formen noch einzelne des Ikositetraëders 3 O 3 und des Hexakisoctaëders 3 O  $\frac{3}{2}$ , wahrnehmen ließen. Metalle.  
Gold.

(1) Pharm. Zeitschr. f. Rußland II, 98. — (2) Götting. gelehrte Anzeigen 1868, 185; Jahrb. Min. 1868, 715. — (3) N. Petersb. Acad. Bull. VII. 112. — (4) Phil. Mag. [4] XXV, 435.

M. Hörnes (1) klärt das Irrthümliche bezüglich der vom krystallisirten Golde von Vöröspatak angenommenen monoklinometrischen Krystallform auf. Die Krystalle sind *regulär* und zwar Combinationen :  $\infty O \infty . O$ , selten mit  $\infty O$  und  $\infty O m$ . Hemitropische Zwillinge nach  $O$ , bei denen nur Eine Octaëderfläche sichtbar war, gaben zu ersterer Auffassung Veranlassung.

Silber und  
Kupfer.

Ueber das Vorkommen von gediegenem Silber im Verrucano von der Mürtschen-Alp bei Mühlehorn, Glarus, und von Kupfer mit Silber vom Flumser-Berg, Bezirk Sargans, Kanton St. Gallen, giebt D. F. Wiser (2) Nachricht.

Kupfer.

Haidinger (3) beschreibt Zwillingsskrystalle von gediegenem Kupfer von der Burra-Burra-Unternehmung (Australien), welche von hexagonalem Habitus als mehrfach wiederholte Hemitropien nach den Octaëderflächen erschienen, und deren Individuen Combinationen von  $\infty O . \infty O \infty$  mit dem isogonalen Tetrakishectaëder  $\infty O 2$  waren.

Field und Abel (4) haben, wie früher (5) verschiedene Kupfererze so jetzt auch das natürliche gediegene Kupfer auf verschiedene Beimengungen geprüft. In dicken Platten erscheinendes, beiderseits mit Talk und Chlorit bedecktes gediegen Kupfer von Chili (s. g. *Charqui copper*) enthielt nur Spuren von Wismuth und Silber. Von zwei Proben des Minnesotakupfers vom Lake Superior enthielt die Eine 0,56 pC. Silber, ohne daß eine andere Beimischung hätte gefunden werden können, die andere etwa  $\frac{1}{3}$  ihrer ganzen Masse gediegenes Silber, welches in starken Adern darin auftrat und eine Spur von Blei enthielt. Eine

(1) Aus Jahrb. Min. 1863, 463, hier aus Jahrb. d. k. k. geol. Reichsanstalt XIII. — (2) Jahrb. Min. 1863, 697. — (3) Wien. Acad. Ber. XLVIII [2], 6. — (4) Chem. News VII, 164; Rép. chim. appliquée V, 187; Chem. Soc. J. [2] I, 89; Chem. Centr. 1863, 878; J. pr. Chem. XCI, 47; Bull. soc. chim. VI, 80. — (5) Jahresber. f. 1861, 969.

Probe sibirischen Kupfers, welches mit grüngefärbtem stark alterirtem Arragonit vorkommt und oberflächlich in Rothkupfererz verwandelt ist, war sehr unrein; sie enthielt 1,28 pC. Arsenik, außerdem kleine Mengen von Silber, Wismuth und Blei.

Unter den Silbererzen von Chanarcillo (Prov. Atacama, Dép. Copiapó) zählt Domeyko (1) ohne weitere Charakteristik ein Antimonsilber von der Zusammensetzung: 64 Ag, 36 Sb (Summe 100) =  $\text{Ag}_2\text{Sb}$  auf. Außer diesem hat Domeyko noch ein Antimonsilber von der Grube Rosario analysirt. Dieses enthielt: 94,2 Ag und 5,8 Sb =  $\text{Ag}_{18}\text{Sb}$ . Demgemäß kennt man jetzt vier verschiedene Antimonsilber, nämlich:  $\text{Ag}_2\text{Sb}$ ,  $\text{Ag}_4\text{Sb}$ ,  $\text{Ag}_6\text{Sb}$  und  $\text{Ag}_{18}\text{Sb}$ .

Antimo-  
nide, Arse-  
nide, Tel-  
luride und  
Bismutide.  
Antimon-  
silber.  
(Diseraft.)

Unter den chilenischen Silbererzen findet sich auch ein im Kalkspath körnig eingesprengtes silberähnliches Mineral, welches nach Domeyko's (2) Analysen:

Arsenik-  
Antimon-  
Silber.

	Ag	Fe	As	Sb	Summe
a.	53,6	3,0	23,8	19,6	100,0
b.	53,8	3,0	22,3	21,4	100,0

enthält und, das Eisen als Biarsenid betrachtet, der Formel  $2\text{Ag}, 3(\text{As}, \text{Sb})$  entspricht.

Domeyko (3) untersuchte ferner ein bleigraues bis zinnweißes, in einem thonigen Kalkstein vorkommendes Silbererz aus einer nicht bekannten Grube von Bandurias bei Copiapó. Das gepulverte Mineral liefs dreierlei Körper erkennen: A. ein dehnbares in platten Körnern erscheinendes, von welchem das feinere Pulver leicht durch Fortblasen getrennt werden konnte. Das Pulver geschlämmt zerfiel B. in einen schweren metallischen Bodensatz und C. in ein leichteres, schwarzes Sediment. Diese drei Proben ergaben bei der Analyse:

Silberarsenid.

(1) Nach D. Forbes' Mittheilungen in Phil. Mag. [4] XXV, 106. —  
(2) Daselbst 106 ff. — (3) Daselbst 107.



	Ag	Hg	Fe	Co	Ni	As	Sb	S	Gangart	Summe
A.	82,5	5,6	0,8	0,6	—	10,1	0,8	—	—	99,9
B.	89,8	—	13,8	8,8	0,6	27,1	1,0	—	8,2	98,8
C.	1,50	—	1,90	11,55	8,75	53,70	—	0,15	26,50	99,05.

**Tetradymit.** Auch M. Balch (1) hat den Tetradymit (2) aus Field's Goldmine bei Dahlonega, Georgia (auf C. T. Jackson's Veranlassung) analysirt und mit Genth's (3) Analyse in Uebereinstimmung gefunden :

	Bi	Te	Summe
A.	51,46	48,26	99,72
B.	51,57	48,78	100,30.

Vor dem Löthrohr entwickelte das Mineral Selengeruch. Das spec. Gew. wurde = 7,642 bei 18° C. bestimmt.

**Wismuth-  
silber.**

D. Forbes (4) fand ein mit Domeykit vorkommendes und schwer davon zu trennendes, in Zwischenräumen eines Porphyrconglomerates der Silbergrube San Antonio de Potrero Grande (etwa 35 Meilen südöstlich von Copiapó) ausfüllendes Wismuthsilber, aus :

Ag	Bi	Cu	As	Gangart	Summe
60,1	10,1	7,8	2,8	19,2	100,0

zusammengesetzt. Nach Abzug des Domeykits und der Gangart bleibt : 85,61 Ag und 14,39 Bi (Summe 100) entsprechend :  $\text{Ag}_{12}\text{Bi}$ .

**Sulfuride.  
Cupreïn.**

Breithaupt (5) hat gefunden, daß das natürliche Halbschwefelkupfer dimorph ist, und daß außer der rhombischen noch eine hexagonale Modification, die Er Cupreïn nennt, existirt. Der Cupreïn ist meist von etwas hellerer schwärzlich-bleigrauer Farbe als Kupferglanz und sein spec. Gew. = 5,50-5,586 (für Kupferglanz = 5,717-5,762). Härte =  $3\frac{3}{4}$ . Das hexagonale Prisma  $\infty P$  ergab am Reflexionsgoniometer 120° und ist mit den Pyramiden 2P

(1) Sill. Am. J. [2] XXXV, 99; Chem. News VII, 112; Chem. Centr. 1868, 720. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1859, 770 (unter Bornit) und f. 1860, 744. — (3) Ebendas. — (4) Phil. Mag. [4] XXV, 104. — (5) Berg- u. hüttenm. Zeit. 1863, 35 u. 45; Jahrb. Min. 1863, 838.

(Neigung zu  $OP = 117^{\circ}53'$ ) und P, außerdem mit OP combinirt. Breithaupt beobachtete auch Zwillinge, die nach 2P mit der Normalen als Drehungsaxe verwachsen waren. Die Spaltbarkeit ist basisch vollkommen, bis wenig deutlich, Bruch uneben bis muschlig. Breithaupt kommt nach Aufzählung der Fundorte zu dem Schluss, daß Cupreïn in der Natur häufiger, als Kupferglanz sei.

John Torrey (1) beschreibt einen in Kalkstein von Lebanon County, Pennsylvanien, eingesprengten silberhaltigen Bleiglanz, welcher sich durch *octaëdrische* Form und eine *dieser parallele Spaltbarkeit* auszeichnet; beim Zerdrücken im Mörser oder auch durch Decrepitation trat die würfelige Spaltbarkeit deutlich hervor. In einigen Fällen war es möglich, durch Spaltung Kubo-Octaëder zu erzeugen. G. J. Brush (2) knüpft an Torrey's Untersuchungen Mittheilungen von J. P. Cooke, welcher verschiedene Bleiglanzvarietäten auf ihre Spaltbarkeit prüfte und zu dem Resultat gelangte, daß in der That dem Bleiglanze eine octaëdrische Spaltbarkeit neben der kubischen eigenthümlich sei, welche erstere bei verschiedenen Varietäten in verschiedenen Graden, bei der von Lebanon County in hohem Grade hervortrete. Auch glaubt Cooke eine Andeutung von dodecaëdrischer Spaltbarkeit an derselben Mineralspecies beobachtet zu haben.

Ueber regelmässig gebildete Aggregate von Bleiglanzkristallen aus der Grube St. Paul bei Welkenraedt unweit Aachen, hat H. Heymann (3) Mittheilungen gemacht.

Verzerrungen und unvollkommene Ausbildungen von Bleiglanzkristallen von Mineral point, Wisconsin, ähnlich denen von der Grube Diepenkirchen bei Stolberg unfern Aachen, beschreibt Fr. Scharff (4).

(1) Sill. Am. J. [2] XXXV, 126; Jahrb. Min. 1864, 244. — (2) Eben-  
das. — (3) Verhandl. d. naturhist. Vereins d. preuss. Rheinl. u. West-  
phalens XX, Sitzungsber. 128; Jahrb. Min. 1863, 594. — (4) Jahrb.  
Min. 1863, 646.

Bleiglanz.

Bleiglanz von Joachimsthal ergab bei K. von Hauer's (1) Analyse : 82,7 Pb, 0,79 Ag, 12,7 S und 3,8 Bergart.

In einer Grube bei Ingahuas, Département Huasco, kommen ziemlich grofse Knollen eines Minerals vor, welches heller in der Farbe und geringer im Glanz ist als Bleiglanz, welchem jenes übrigens im Aeufseren am nächsten kommt. Es ist derb und von eigenthümlich zuckerkörniger Structur, läfst aber selbst mit bewaffnetem Auge kein fremdes Mineral, namentlich keine Zinkblende wahrnehmen. Nach Domeyko's (2) Analyse enthielt es A. nach Abzug der Gangart B. :

	Pb	Zn	S	Gangart u. Verlust	Summe
A.	48,6	25,6	19,2	6,6	100,0
B.	52,03	27,41	20,56	—	100.

entsprechend :  $2\text{PbS} + 3\text{ZnS}$ .

(Sexangulit,  
Plumbein.)

Breithaupt (3) giebt noch eine weitere Charakteristik seines Sexangulites (4), den Er auch mit dem Namen Plumbein belegt, und sucht die Erscheinung, dafs in den Pseudomorphosen von Bleiglanz nach Pyromorphit oft noch ein unveränderter Kern des letzteren vorhanden ist, durch die Annahme zu erklären, dafs hier eine regelmäfsige Verwachsung zweier verschiedener Mineralspecies, oder eine Pseudomorphose von Plumbein nach Pyromorphit vorliege.

Acanthit.

Derselbe (5) bemerkt, dafs Acanthit am häufigsten in Zwillingen vorkomme, die mit denen der Diopsids grofse Aehnlichkeit haben.

Daleminzit.

Bezüglich der trimorphen Modification des Schwefelsilbers, die Breithaupt (6) Daleminzit (7) genannt hat,

(1) Jahrb. d. k. k. geol. Reichsanstalt XIII, 595. — (2) Nach D. Forbes' Mittheilungen in Phil. Mag. [4] XXV, 110. — (3) Berg- u. hüttenm. Zeit. 1863, 86 u. 44. — (4) Vgl. Jahresber. f. 1862, 709. — (5) Berg- u. hüttenm. Zeit. 1863, 44. — (6) Ebendas. 44 u. 45. — (7) Nach dem sorbischen, ältesten Namen (Daleminzien) für Freiberg. Breithaupt bemerkt, dafs in Jahrb. Min. (vgl. 1862, 488) fälschlicher-

macht Er die weitere Bemerkung, daß dieses Mineral mit Geokronit isomorph sei.

Hessenberg (1) corrigirt eine früher (2) von Ihm <sup>Zinkblende.</sup> gemachte Angabe bezüglich der Lage des Tetrakishexaëders  $\infty O4$  an einer Combination der Zinkblende von Kapnik.

Eine sammetschwarze, auf der Grube Sct. Christoph <sup>(Christophit.)</sup> zu Breitenbrunn bei Johannegeorgenstadt in Sachsen vorkommende Zinkblende von der Härte = 5, hohem Glanz und ausgezeichneter dodekaëdrischer Spaltbarkeit, ergab bei der Analyse von Heinichen (3) :

S	Zn	Cd	Fe	Mn	Sn	Summe
83,57	44,67	0,28	18,25	2,66	Spur	99,43.

Diese Varietät nennt Breithaupt Christophit.

R. Helmhacker (4) bemerkt, daß Wála auf dem <sup>Greenockit.</sup> Mariengange (Adalbertischacht) zu Příbram in Böhmen ein citron- bis bronzegelbes Mineral als Ueberzug auf strahliger Zinkblende und auf Ganggestein gefunden habe, welches nach des Ersteren qualitativer Untersuchung sich wie Greenockit verhalte.

Fr. Sandberger (5) spricht sich auf Grund Seiner <sup>Sogenanntes Wismuth-silber.</sup> Beobachtungen, daß die fein eingesprengten Massen des Wismuthsilbers (von der Grube Friedrich Christian im Schapbachthale des Schwarzwaldes) deutlich als Nadeln von Wismuthglanz und als Würfel von Bleiglanz verlaufen, und daß es dunkel gefärbte weiche Varietäten des-

weise der Namen Deleminzit wiedergegeben sei; dieselbe Schreibweise findet sich jedoch im Originalartikel (berg- u. hüttenm. Zeit. 1862, 99) und ist daraus auch so in Jahresber. f. 1862, 709 übergegangen. —

(1) Min. Notizen in Abhandl. der Senckenberg. naturf. Gesellsch. zu Frankfurt a. M. IV., Separatabdruck V, 45. — (2) Ebendas. II, 183, Separatabdruck 28. — (3) Berg- u. hüttenm. Zeit. 1864, 27; Jahrb. Min. 1864, 79. — (4) Lotos XIII, 16. — (5) Aus Sandberger's geol. Untersuch. d. Sect. Oppenau in Beitr. zur Statistik der inneren Verwaltung des Großh. Baden, XVI, 43.

selben gäbe, auch (1) dafür aus, daß dieses Erz ein Gemenge von Wismuthglanz, Bleiglanz und Silberglanz sei. Die Analyse von Muth ergab :

Bi	Ag	Fe	Pb	S	Quarz	Summe
8,22	4,05	0,07	45,30	9,72	32,88	99,69.

Nach Abzug des Eisens als  $\text{FeS}_2$  hinterbleibt das unwahrscheinliche Aequivalentverhältniß von 1  $\text{BiS}_2$  zu 12 RS.

**Schwefelkies.** An Combinationen  $\infty O \infty \cdot \frac{\infty O 2}{2} \cdot 2 O 2 \cdot O \cdot 2 O$  des im zuckerkörnigen Dolomite des Binnenthales eingesprengten *Schwefelkieses* erkannte H e s s e n b e r g (2) noch die beiden neuen Formen  $\frac{\infty O 10/3}{2}$  und 9 O 9. Der Neigungswinkel des Pentagondodekaëders  $\frac{\infty O 10/3}{2}$  ist in den Grundkanten  $146^\circ 36' 4''$ , in den 24, in den hexaëdrischen Ecken zusammenlaufenden  $= 105^\circ 58' 33''$ . Die Flächen dieser Form gegen  $\infty O \infty = 163^\circ 18' 2''$ . Für das Ikositetraëder 9 O 9 ist die längere Kante  $= 167^\circ 23' 47''$ , die kürzere  $= 103^\circ 13' 59''$ . Die Neigung der Flächen zu  $\infty O \infty = 171^\circ 4' 11''$ .

**Bournonit.** H e s s e n b e r g (3) bespricht, auf eigene Untersuchungen von Bournonitkrystallen und auf Zirkel's Monographie (4) gestützt, die an dieser Mineralspecies auftretenden Zwillingbildungen. Er findet, daß das *einzig*e Zwillingsgesetz, welches den Bournonit beherrscht, dasselbe ist wie beim Arragonit, daß nämlich alle verwachsenen Individuen nach  $\infty P$  [Hessenberg behält die frühere, allgemein angenommene Axenstellung für Bournonit (von Zirkel's Annahme abweichend) bei, für welche  $\infty P = 93^\circ 40'$  und  $P$  die von Hausmann, Naumann, Miller und Dana angenommene Pyramide ist] vereinigt sind und daß die

(1) Vgl. Rammelsberg's Mineralchemie 1860, 80. — (2) Min. Notizen in Abhandl. d. Senckenberg. naturforsch. Gesellsch. zu Frankfurt a. M. IV, Separatabdruck V, 29. — (3) Ebendas. V, 82. — (4) Vgl. Jahresber. f. 1862, 711.

verschiedenen Typen der Krystallstöcke durch die Anzahl Bournonit.  
 der verwachsenen Individuen, durch Juxtaposition oder  
 Penetration derselben, parallele oder radiale Stellung der  
 Zwillingssebene  $\infty P$ , oder endlich dadurch hervorgebracht  
 werden, daß die kreisläufigen Viellinge den spitzen oder  
 stumpfen Winkel des Prismas an ihrer Axe haben. Hes-  
 senberg erläutert diese Fälle an einzelnen Beispielen,  
 bezüglich deren jedoch auf die Abhandlung verwiesen  
 werden muß. Zu den von Zirkel aufgezählten Formen  
 fügt Hessenberg noch 8 für Bournonit neue hinzu, so  
 daß deren Gesamtzahl sich bis jetzt auf 48 beläuft. Diese  
 neuen sind: 1)  $\frac{1}{3}\bar{P}\infty$  an Krystallen von Oberlahr, mit  
 der Neigung zu  $OP = 162^{\circ}19'18''$ . 2)  $4\bar{P}\infty$  ebendaher.  
 Neigung zu  $OP = 104^{\circ}39'9''$ . 3)  $\frac{1}{3}\bar{P}\infty$  Wolfsberg. Nei-  
 gung zu  $OP = 163^{\circ}20'56''$ . 4)  $\infty\bar{P}3$  ebendaher. Neigung  
 zu  $\infty\bar{P}\infty = 162^{\circ}38'16''$ . 5)  $\infty\bar{P}\frac{4}{3}$  Liskeard. Neigung zu  
 $\infty\bar{P}\infty = 144^{\circ}52'26''$ . 6)  $\frac{3}{2}P$  Neudorf. Neigung von  
 $\frac{3}{2}P : OP = 116^{\circ}57'7''$ . 7)  $\frac{1}{2}\bar{P}2$  Oberlahr. Neigung zu  
 $\frac{1}{2}\bar{P}\infty = 168^{\circ}33'38''$ , zu  $\frac{1}{2}P = 169^{\circ}24'22''$ , zu  $OP =$   
 $152^{\circ}9'38''$ . 8)  $\frac{2}{3}\bar{P}2$  ebendaher. Neigung zu  $OP =$   
 $144^{\circ}50'54''$ , zu  $\frac{1}{2}P = 169^{\circ}42'16''$ , zu  $\bar{P}\infty = 162^{\circ}1'19''$ .  
 Schließlich spricht sich auch Hessenberg trotz aller  
 Analogie der Arragonitkrystalle in Bezug auf Axendimen-  
 sionen und Art der Zwillingsbildung mit Bournonit, auf  
 Grund der Nichtübereinstimmung ihrer Spaltungsrichtungen  
 und der bei gleichorientirten Axenkreuzen nach anderen  
 Richtungen stattfindenden Zwillingsbildungen gegen eine  
 Isomorphie beider Mineralien aus.

H. Peltzer (1) analysirte A. Fahlerz von Schwaz in Fahlerz.  
 Tyrol, welches in derben Massen im Kalkgebirge vor-  
 kommt; es war spröde, von schwarzem Strich und vom spec.  
 Gew. = 4,903 (Mittel aus zwei Bestimmungen). — B. Eine

(1) Ann. Ch. Pharm. CXXVI, 337; Chem. Centr. 1864, 38; Bull.  
 soc. chim. V, 610.

**Fahlerz.** andere Varietät ebendaher, derb, schwarz bis stahlblau, von schwarzem Strich, spec. Gew. = 4,875. Härte 3 bis 4. — C. Aftonit von Gardsee in Wermland, von hellerer Farbe und etwas größerer Härte als gewöhnliches Fahlerz, rötlichem Strich und Pulver; war mürbe und spröde, hatte das spec. Gew. = 4,815 und gab bei stärkerem Erhitzen im Kölbchen ein Sublimat von Schwefel und wenig Schwefelarsen.

Die Zusammensetzung dieser Proben war, nach Abzug von Gangart auf 100 berechnet :

	S	Cu	Ag	Fe	Zn	Pb	Co	Ni	Hg	As	Sb	Summe
A.	25,75	42,41	0,56	4,38	2,74	—	—	—	—	6,68	17,48	100,00
B.	26,74	38,29	—	2,83	4,53	—	—	—	0,25	6,42	20,94	100,00
C.	29,78	33,94	3,31	0,69	6,00	Spur	0,12	0,49	—	Spur	25,66	100,00.

Eine Vergleichung dieser Resultate mit denen früherer Analysen führt Peltzer zu der Ansicht, daß die Fahlerze überhaupt heteromer-isomorphe Mischungen von :

$$m \left[ \left( \frac{R_2}{R} \right) \{ S \}^2, \left( \frac{Sb}{As} \right) \{ S_2 \} \right] + n \left[ \left( \frac{R_2}{R} \right) \{ S \}^4, \left( \frac{Sb}{As} \right) \{ S_2 \} \right]$$

seien, und daß der Vermuthung Svanberg's entsprechend, der Aftonit (1) ein Fahlerz sei, in welchem Halbschwefelkupfer durch Einfachschwefelkupfer vertreten sei.

**Wasserfreie Oxyde. Magneteisen.** Ein von J. A. Michaelson (2) analysirter schwarzer körniger Magneteisenstein von Ytterby, vom spec. Gew. = 5,31 enthielt :

TiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeO
2,08	68,54	30,18.

**Eisenglanz.** Hessenberg (3) beschreibt die Combination  $OR. + R. - 2R. - \frac{1}{2}R. \frac{4}{3}P2. + \frac{2}{5}R^3. - \frac{1}{2}R^3. \infty P^3/2$ , wie sie an Eisenglanzkrystallen vom Cavradi vorkommt.

(1) Vgl. Rammelsberg's Mineralchemie 101. — (2) Aus Oefvers. af k. Vet. Acad. Förhandl. 1862, 505 ff. in J. pr. Chem XC, 107. — (3) Min. Notizen in Abhandl. der Senckenberg. naturforsch. Gesellsch. zu Frankfurt a. M. IV, Separatabdruck V, 43.

D. F. Wiser (1) bemerkt, daß ein klein-nierenförmiges, eisenschwarzes, als Rinde auf tafelförmigem Weißbleierz von Braubach in Nassau vorkommendes Mineral sich vor dem Löthrohre wie Kupfermanganerz verhalte. Kupfer-  
Manganerz.

Glänzende, große Rutilkrystalle von Magnet-Cove, Arkansas, zeigten nach Hesseberg's (2) Bestimmung eine Drillingsgruppe, bei welcher zwei Individuen nach  $P\infty$ , das dritte nach  $3P\infty$  zwillingsartig verwachsen ist. Die Individuen waren aus den Formen  $\infty P \cdot \infty P\infty \cdot P\infty \cdot P \cdot P3$  und der für Rutil neuen  $P^{3/2}$  gebildet. Die letztere, von Hesseberg auch an Krystallen von Graves-Mount, Georgia, aufgefundenen Gestalt besitzt normale Polkanten von  $140^{\circ}17'52''$ , diagonale von  $166^{\circ}12'33''$  und Mittelkanten von  $75^{\circ}29'40''$ . Rutil.

D. F. Wiser (3) beschreibt tafelförmige Anataskrystalle von der Combination  $OP \cdot P \cdot \frac{1}{2}P$ , welche schwarmweise kleine Eisenrosen aus dem Grieserthale bedecken und in Begleitung von Rutil, Bergkrystall, Adular, Albit, Laumontit (?) und erdigem Chlorit vorkommen. Der Anatas ist von gelblicher oder grünlicher Farbe, stark durchscheinend, bisweilen selbst farblos; der begleitende Rutil schwärzlich, röthlich, gelblich bis weiß, mitunter fast farblos. Anatas.

Salm-Horstmar (4) theilt einige Beobachtungen Steeg's über Härte und Widerstandsfähigkeit der Quarzkrystalle parallel und rechtwinkelig zur Hauptaxe mit, wie auch, daß Sartorius von Waltershausen ihm wasserhelle vollständige Rhomboëder von Quarz gezeigt habe. Quarz.

Ueber abgebrochene und durch Braunspath und Schwefelkies wieder verkittete Quarzkrystalle von der

(1) Jahrb. Min. 1863, 698. — (2) Min. Notizen in Abhand. d. Senckenberg. naturforsch. Gesellsch. zu Frankfurt a. M. IV, Separat-  
abdruck V, 25; Jahrb. Min. 1863, 593. — (3) Jahrb. Min. 1863, 697. —  
— (4) Pogg. Ann. CXX, 334.



Grube Himmelfahrt bei Freiberg macht Cotta (1) Mittheilungen.

Wasser-  
haltige  
Oxyde.  
Zinkblüthe.

Aus Schönichen's (2) Mittheilungen über das Galmeivorkommen von La Nestosa und Cumillas in den Provinzen Guipuzcoa und Santander auf der cantabrischen Küste in Spanien entnehmen wir die von Bonnet y Bonfil ausgeführte Analyse einer von dort stammenden Zinkblüthe. Diese enthielt :

ZnO	CO <sub>2</sub>	HO	Summe
78,88	15,01	11,11	100,00.

Diaspor.

Th. Scheerer (3) hat von Steitz den im röthlichbraunen Elaeolith aus der Gegend von Brevig in Norwegen vorkommenden, pulverig vertheilten Farbstoff (4) darstellen und analysiren lassen. Der Elaeolith, mit verdünnter Salpetersäure aufgeschlossen, lieferte 3,48 pC. Rückstand von derselben Farbe. Dieser enthielt :

SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	HO	NaO mit wenig KO	Summe
30	50	11	9 (aus d. Verl.)	100.

Scheerer schließt daraus, daß dieses analysirte Pigment aus Diaspor, mit einem unzersetzten anderen Minerale (Elaeolith?) gemengt, bestehe.

Silicate.  
Schlacken.

R. Mitscherlich (5) analysirte eine grünlichgraue, quadratisch krystallisirende, glasglänzende Schlacke aus den Hohöfen von Hörde. Sie hatte ein spec. Gew. = 2,95, wurde von Salzsäure vollständig unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff zersetzt und zeigte sich in ihrer Zusammensetzung sehr übereinstimmend mit dem Vesuvian. Sie ergab :

SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MnO	CaO	MgO	KO	NaO	S	Summe
34,268	15,600	1,118	3,525	39,486	2,562	1,714	0,827	1,084	99,679.

Unvollkom-  
men  
bekannte.  
Hessenberglit.

Sehr kleine, scharf ausgebildete rhombische Tafeln von der Combination  $OP \cdot \infty \bar{P} \infty \cdot \infty P$ . mit  $\infty \bar{P}m$ ,  $\infty \bar{P}m$  und  $\bar{P} \infty$ , welche nach  $\bar{P} \infty$  als Juxtapositionszwillinge

(1) Berg- u. hüttenm. Zeit. 1863, 238; Jahrb. Min. 1864, 244. —

(2) Berg- u. hüttenm. Zeit. 1863, 164; Jahrb. Min. 1863, 724. —

(3) Pogg. Ann. CXIX, 145 ff. — (4) Vgl. Jahresber. f. 1859, 820. —

(5) Zeitschr. d. deutsch. geol. Gesellsch. XV, 375.

verwachsen zu sein pflegen, an denen aber keine Messungen wegen Streifung der Prismenflächen auszuführen waren, nennt Kenngott (1) „Hessenbergit“. Spaltung war an diesem Minerale nicht mit Sicherheit zu ermitteln. Es ist farblos oder schwach bläulich, durchsichtig bis durchscheinend, stark glas- und auf den Prismenflächen demantglänzend. Im Glasrohr erhitzt ist der Hessenbergit unveränderlich, in der Platinzange vor dem Löthrohre wird er weiß, opak und rissig, ohne zu schmelzen; mit Kobaltsolution geblüht, grau. Von Salzsäure wird er nicht zersetzt. Nach dem Verhalten in Borax und Phosphorsalz hält ihn Kenngott für ein Silicat von ungewöhnlicher Zusammensetzung. Er fand das Mineral auf flächenförmig aggregirten Tafeln der sogenannten „Eisenrosen“ von der Fibia am St. Gotthard.

W. Jung (2) hat den frischen Olivin und dessen Zersetzungsproducte, wie solche im Basalt von Unkel bei Oberwinter enthalten sind, chemisch untersucht. A. frischer Olivin von Glasglanz und dem spec. Gew. = 3,22; undurchsichtig, quarzhart, Farbe hellspargelgrün. B. dunkelgrüner Olivin von Glasglanz, durchsichtig bis durchscheinend, quarzhart. Spec. Gew. = 3,19. C. dunkelgrüner, matter, zersetzter Olivin, mürbe, vom spec. Gew. = 2,01.

Wasser-  
freie  
Silicate  
mit Basen  
RO.  
Olivin.

	SiO <sub>2</sub>	FeO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	NiO	CaO	MgO	MnO	CO <sub>2</sub>	HO	Summe
A.	47,82	17,70	—	8,99	0,32	—	30,30	—	—	0,67	100,80
B.	52,08	8,63	—	—	0,44	—	37,81	—	—	0,64	
C.	45,95	13,87	2,02	—	0,29	3,90	23,99	Spur	3,90	6,79.	

Bezüglich der daraus gezogenen Schlussfolgerungen muß auf die Abhandlung verwiesen werden.

Die früher von Dauber (3) und später von Greg (4) angestellten Messungen an Krystallen des Pajsbergits aus

Pyroxen.  
(Pajsbergit.)

(1) Jahrb. Min. 1864, 232; hier aus Sitzungsber. d. bayr. Acad. d. Wissensch. 1866, [2], 2, 230. — (2) Berg- u. hüttenm. Zeit. 1863, 269; Jahrb. Min. 1863, 331. — (3) Vgl. Jahresber. f. 1855, 928. — (4) Vgl. Jahresber. f. 1856, 845.

der Eisengrube Pajsberg bei Filipstadt in Schweden, hat Kokscharow (1) wiederholt. Seine an 5 Krystallen erhaltenen Resultate stimmen sehr genau mit denen von Dauber erhaltenen überein. Auch fügt er noch eine neu aufgefundene Form (2) :  $m\bar{P}\infty$  hinzu, für welche jedoch der Werth von  $m$  wegen Rauheit der Flächen nicht zu ermitteln war.

*Schefferit.*

Ein bisher mit Granat verwechselter, in Långbanshyttas Eisengruben mit Rhodonit brechendes, mit Salzsäure Chlor entwickelndes, aber nur schwach davon angegriffen werdendes Mineral von rothbrauner Farbe, 5,6 Härte und 3,39 spec. Gew., ergab bei der Analyse von J. A. Michaelson (3) folgende Zusammensetzung :

SiO <sub>2</sub>	CaO	MgO	MnO	FeO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Glühverl.
52,31	19,09	10,86	10,46	1,68	3,97	0,60.

Michaelson hält das Mineral wegen des Sauerstoffverhältnisses von  $RO : SiO_2 = 1 : 2$  für einen Pyroxen und giebt ihm den Namen „Schefferit“ (4).

*Aegyrin.*

Aegyrin aus dem Zirkonsyenit von Brevig, vom spec. Gew. = 3,464, wurde von Pisani (5) mit nahe denselben Resultaten analysirt, wie von Rammelsberg (6).

*Diopsid.*

An blafsmeergrünen, durchsichtigen Diopsidkrystallen von der Mussa-Alp im Alathale beobachtete Hessenberg (7) die flächenreiche Combination :  $\infty P\infty . (\infty P\infty) . \infty P . \infty P3 + 2P . + 3P . + P\infty . 0P . - P . - 5P\infty . - 2P . - 4P2$ , für welches Mineral die Fläche  $- 4P2$ ,

(1) N. Petersb. Acad. Bull. VII, 104. — (2) Kokscharow behielt die von Dauber angenommene Stellung des Krystalles bei. — (3) Aus Oefvers. af k. Vet. Acad. Förhandl. 1862, 505 ff. in J. pr. Chem. XC, 106; Jahrb. Min. 1864, 285. — (4) Krystallform scheint nicht beobachtet zu sein. — (5) Compt. rend. LVI, 846; Bull. soc. chim. V, 456; J. pr. Chem. XC, 58; Sill. Am. J. [2] XXXVII, 272. — (6) Vgl. Jahresber. f. 1858, 695. — (7) Min. Notizen in Abhandl. der Senckenberg. naturforsch. Gesellsch. zu Frankfurt a. M. IV, Separatabdruck V, 21.

mit Neigungen gegen  $(\infty P \infty) = 113^\circ 27' 44''$ , gegen  $\infty P \infty = 148^\circ 33' 54''$ , gegen  $0P = 123^\circ 58' 18''$ , gegen  $-P = 154^\circ 16' 50''$ ,  $-4P2 : -4P2 = 133^\circ 4' 32''$ , neu ist.

An blaugrünen, ebenfalls durchsichtigen Krystallen des Diopsids von der Gletscheralp des Gletschercircus von Fee im Walliser Saasthale fand Derselbe (1) einen eigenthümlichen, durch  $\infty P. 0P. + P\infty. + \frac{1}{2}P. + P. + \frac{3}{2}P. + 2P. + 3P. (2P\infty). - P. \infty P\infty. \infty P3$  hervorgebrachten Habitus, welcher durch Vorwalten von  $\infty P$ ,  $0P$  und  $+P\infty$ , Zurtücktreten von  $\infty P\infty$  und Verschwinden von  $(\infty P\infty)$  erzeugt wird. Unter den combinirten Gestalten ist  $+\frac{3}{2}P$  neu, mit der Neigung zu  $0P = 123^\circ 56' 56''$ .

Ein im Saussurit des grobkörnigen Euphotids vom Genfer See eingewachsener Smaragdit von gras- bis apfelgrüner Farbe, der Spaltbarkeit der Hornblende (unter  $124^\circ$ ), der Härte = 4 und dem spec. Gew. = 3,100, welcher vor dem Löthrohr leicht zu einer gelblichgrünen emailartigen Perle schmilzt und die Flamme dabei stark gelb färbt, ergab bei J. Fikenscher's (2) Analyse :

SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeO	CaO	MgO	NaO	Glühverl.	Summe
52,84	8,72	0,60	7,89	14,88	16,48	2,21	1,16	98,78.

Nach Weidner's (3) Mittheilungen kommen auf einem Gelbeisensteingange an der Nordwestseite des Magnetberges von Durango in Mexico viele Phenakitkrystalle vor.

Amphibol  
(Smaragdit.)

Wasser-  
freie  
Silicate  
mit Basen  
 $R_2O_3$   
Phenakit.

Nach H e s s e n b e r g's (4) Messungen sind die an wasserhellen Beryllkrystallen von Elba vorkommenden, zwischen  $\infty P$  und  $2P2$  liegenden Flächen, der für sie neuen di-

Beryll.

(1) Min. Notizen in Abhandl. der Senckenberg. naturforsch. Gesellsch. zu Frankfurt a. M. IV, Separatabdruck V, 22. — (2) N. Jahrb. Pharm. XX, 259; Chem. Centr. 1864, 248; J. pr. Chem. LXXXIX, 456; Jahrb. Min. 1864, 88; Bull. soc. chim. VI, 136. — (3) Aus Weidner's Schrift : El Cerro de Mercado do Durango in berg- u. hüttem. Zeit. 1863, 76. — (4) Min. Notizen in Abhandl. der Senckenberg. naturforsch. Gesellsch. zu Frankfurt a. M. IV, Separatabdruck V, 28.

hexagonalen Pyramide  $4P^{4/3}$  angehörig und stellen daher die Combination  $\infty P . 0P . P . P^2 . 2P^2 . 4P^{4/3}$  dar. Die normale Polkante jener neuen Pyramide ist  $= 151^\circ 3' 22''$ , die diagonale  $= 155^\circ 0' 11''$ , die Mittelkante  $= 128^\circ 34' 48''$ ,  $4P^{4/3} : \infty P = 151^\circ 0' 3''$ ,  $4P^{4/3} : 2P^2 = 156^\circ 42' 34''$ .

Beryll.

An einem von Nertschinsk stammenden Beryllkrystalle von der Combination  $0P . P . 2P . 2P^2 . 2P^{3/2} . \infty P$ , fand Kokscharow (1) noch die neue Fläche  $14P^{21/13}$ , welche die Combinationskante von  $2P^2$  und  $\infty P$  abstumpft und gegen  $0P$  unter  $97^\circ 20'$ , gegen  $\infty P$  unter  $171^\circ 52'$ , gegen  $2P^2$  unter  $135^\circ 55'$  geneigt ist.

Smaragd.

M. V. Lipold (2) giebt Nachrichten über das Vorkommen von Smaragd im Habachthale des Ober-Pinzgauer im Salzburgischen.

Wasser-  
freie  
Silicate  
mit Basen  
 $RO + R_2O_3$   
Adular.

Mit besonderer Rücksicht auf Scacchi's (3) Begriff der Polyedrie an Krystallen, hat M. Websky (4) die sogenannte Streifung der Seitenflächen des Adulars der Beobachtung und Betrachtung unterworfen. Den allgemeinen Begriff der Polyedrie sondert Websky in zwei Kategorien, in der Ueberzeugung, daß geringe Abweichungen der Lage einer Krystallfläche von einer durch ein bestimmtes einfaches Parameterverhältniß gegebenen in einem gleichförmig ausgebildeten Krystalle der geometrischen Vorstellung vom Krystall widersprechen. Derartige Flächen von wenig abweichenden Parameterverhältnissen, die als selbstständige Krystallflächen aufzufassen seien, nennt Websky „vicinale“ Flächen und unterscheidet solche von denjenigen, die eine Aenderung ihrer idealen Lage durch innere Störungen der Structur eines Krystalls (wie bei den Braunspathen u. s. w.) erfahren haben. Für die Eigenschaften der letzteren behält Er den Ausdruck

(1) N. Petersb. Acad. Bull. VI, 412. — (2) Jahrb. d. k. k. geol. Reichsanstalt XIII, 4. Hft., Sitzungsber. 5. — (3) Vgl. Zeitschr. d. deutsch. geol. Gesellsch. XV, 19 (s. auch diesen Jahresber. 1). — (4) Ebendas. XV, 677.

„Polyedrie“ bei. Vicinale Flächen von großer Auszeichnung fand Websky an Adular-Zwillingen (1), die nach dem Baveno-Gesetze gebildet waren. An diesen wies Er neun Formen  $\infty P$  n außer den bekannten nach, nämlich sechs zwischen  $\infty P$  und  $\infty P \infty$  liegende (2):  $\lambda = \infty P^{13/17}$ ,  $\mu = \infty P^{5/4}$ ,  $\nu = \infty P^{13/11}$ ,  $\varrho = \infty P^{8/7}$ ,  $\sigma = \infty P^{9/8}$ ,  $\tau = \infty P^{10/9}$  und drei zwischen  $\infty P$  und  $(\infty P 3)$  liegende:  $\eta = (\infty P^{42/41})$ ,  $\Theta = (\infty P^{18/17})$ ,  $\varepsilon = (\infty P^{12/11})$ ; ferner fünf Hemipyramiden zwischen  $\infty P$  und  $0 P$ , unter denen drei positive:  $\varphi = 110 P$ ,  $\psi = 33 P$ ,  $\chi = 33/2 P$ , und zwei negative:  $\xi = -21 P$ ,  $\zeta = -35 P$ . Außerdem noch die in  $P \infty$  liegende Fläche  $\iota = 15/14 P 15$ , die zwischen  $P \infty$  und  $2 P \infty$  liegende  $\beta = 9/8 P \infty$ , und eine Fläche  $\kappa = + 8/7 P^{88/7}$ .

Indem Websky die Parameterverhältnisse von in derselben Zone liegenden vicinalen Flächen mit einander vergleicht, kommt Er zu dem Resultat, daß diese unter sich in einfachen Beziehungen stehen und nicht den Character des durch störende Einflüsse der inneren Structur bedingten Zufälligen an sich tragen.

Hessenberg (3) giebt, zur Verständigung bezüglich der Meinungsverschiedenheiten zwischen Ihm und

(1) Hierauf bezüglich dürfte auch die Bemerkung Kupffer's (Preisschrift über genaue Messung der Winkel an Krystallen, gekrönt von d. k. preuss. Acad. d. Wissensch., 8. Juli 1823, 100) gelegentlich der Beobachtung der Schwankungen des Rhomboëderwinkels am Eisenglanz von Interesse sein: — „es mag allerdings ein Krystall auf den anderen, wenn sie ohne Regel zusammen verschmolzen sind, störend genug einwirken können, um eine solche Abweichung (von  $R : R = 84^{\circ}52'54''$  bis  $85^{\circ}59'$ ) in den Winkeln hervorzubringen. Ich habe schon lange bemerkt, daß sich Zwillingsskrystalle nicht zu genauen Messungen schicken; um wie viel weniger müssen zusammengruppirte Krystalle dazu tauglich sein“. — (2) Die sogenannte verticale Streifung der Prismenflächen des Adulars wird durch diesen Complex vicinaler Flächen erzeugt. — (3) Min. Notizen in Abhandl. der Senckenberg. naturforsch. Gesellsch. zu Frankfurt a. M. IV, Separatabdruck V, 15.

Adular. G. vom Rath (1) über die Stellung und Bedeutung der Enden an den alpinischen Adular-Vierlingsstöcken, die Zeichnung eines derartigen aus vier Zwillingen der Combination  $0P \cdot \infty P \cdot (\infty P 3) \cdot + P \infty + 2P \infty \cdot + P$  zusammengesetzten Stockes von Baveno, an welchem die Flächen  $0P$  nach aussen liegend, die quadratische Säule begrenzen und die von  $(\infty P \infty)$  gebildeten Säulenkanten sich zur Gruppierungsaxe des Stockes vereinigen, während an den von vom Rath beschriebenen Gruppen vom Cavradi die Flächen  $(\infty P \infty)$  die Säule bilden. Da sich nun in der Krystallgruppe vom Cavradi sowohl in der oberen als unteren Hälfte die zusammensetzenden Individuen unter Begrenzungsverhältnissen begegnen, welche von Hessenberg als für das freie Ende der Bavenoer-Zwillinge charakteristisch (ausspringende, von  $\infty P$  gebildete Zwillingskante  $= 169^\circ 27\frac{1}{2}'$ ) anerkannt werden, so löst Dieser den daraus folgenden Widerspruch: *die Zwillingsgruppen vom Cavradi würden von zwei oberen Enden begrenzt*, durch die Beobachtung auf, daß diese Gruppen am oberen Ende aus Juxtapositions-, am unteren aus Penetrationszwillingen beständen, wodurch an letzteren (dem antilogen (2) Ende) eine Vertauschung der rechts und links von der Zwillingssebene liegenden Flächen statt finde und so der einspringende Winkel von  $\infty P$  ( $= 118^\circ 49' 26''$ ) in den ausspringenden von  $169^\circ 27\frac{1}{2}'$  übergehe, der antiloge Pol also wirklich durch Penetration je zweier Individuen in einen analogen verwandelt werde.

Hessenberg (3) fand an auf Glimmerschiefer sitzenden Adularkrystallen der Combination  $\infty P \cdot + P \infty$ .

(1) Vgl. Jahresh. f. 1861, 992 und f. 1862, 782. — (2) So nennt Hessenberg das untere, aufgewachsene Ende der Bavenoer Zwillinge, an welchem die einspringenden Winkel von  $\infty P$  an der Zwillingssebene vorkommen, das freie ist dann das analoge. — (3) Min. Notizen in Abhandl. d. Senckenberg. naturforsch. Gesellsch. zu Frankfurt a. M. IV, Separatabdruck V, 12.

OP vom St. Gotthard die Fläche  $+ \frac{1}{2}P$  und macht, indem Er zeigt, daß dieselbe von Weiss (1) nur am Albit beobachtet worden, es wahrscheinlich, daß sie für Orthoklas neu sei.

Blum (2) bezeichnet die von Ihm auch an Orthoklaskrystallen von Manebach in Thüringen beobachtete Hemitropie nach OP (Drehungsaxe die Normale) (3) als das *Gesetz der Manebacher Zwillinge*. Köhler (4) bemerkt dazu, daß Er dieselben Zwillinge auch an Einsprenglingen von Berliner Granitgeschieben und im Porphyrgrus auf dem Auerberge bei Stollberg am Harz gefunden habe. Indem Blum diese, allerdings nicht sehr häufige Zwillingbildung für neu hielt, verweist Breithaupt (5) bezüglich dieser auf sein vollst. Handb. der Mineralogie S. 494 (6) und fügt hinzu, daß dieses Gesetz am häufigsten am Adular, übrigens auch am Mikroklin zu beobachten sei. Zepharovich (7) macht ebenfalls darauf bezügliche Bemerkungen.

Gemeiner  
Feldspath.

Ein die Hauptmasse des Granits von Schapbach (aus dem Steinbruche im Dorfe) bildender Feldspath ergab bei Nessler's (8) Analyse :

(1) Ueber neu beobachtete Krystallflächen des Feldspaths und die Theorie seines Krystallsystems im Allgemeinen : Abhandl. d. Berl. Acad. aus den Jahren 1820-21. — (2) Jahrb. Min. 1863, 343. — (3) Nach Naumann (Lehrb. d. reinen u. angew. Krystallographie 1830, II, 343) ist es keineswegs ganz ausgemacht, ob das Gesetz nicht so ausgesprochen werden muß : Zwillingaxe die Klinodiagonale, Zusammensetzungsfläche die Basis, da die eine oder die andere Auffassung von der relativen Lage der Flächen  $\infty P'$ , und  $\infty', P$  (T u. l Haüy) in den Zwillingen abhängig ist. — (4) Jahrb. Min. 1863, 555. — (5) Ebendas. 814. — (6) Haüy (Traité de Mineralogie 1822 [2], tome III, p. 91) bemerkt : M. de Drée est le premier qui ait observé cette hémitropie . . . Les cristaux qui ont servi aux observations de M. de Drée avaient été recueillis par ce naturaliste près de la Clayette, département de Saône et Loire, sur le territoire de la Chapelle. — (7) Jahrb. Min. 1863, 558. — (8) Aus F. Sandberger's geol. Unters. d. Sect. Oppenau in Beitr. zur Statistik der inneren Verwaltung des Großh. Baden XVI, 33.



SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	BaO	MgO	KO	NaO	Summe
65,59	21,53	0,58	0,22	0,44	7,81	3,24	99,41.

Feldspath-  
bildung.

R. Göppert (1) theilt mit, daß Er innerhalb eines Stammes von dem permischen *Araucarites saxonicus* (früher *Megadendron saxonicum* Rchb.) Feldspathkrystalle beobachtet habe, wodurch ihre Bildung auf nassem Wege constatirt würde.

Albit.

An grossen und glänzenden zum Theil durchsichtigen Albitkrystallen, welche am Paßübergange der Schlucht der schwarzen Nolla, die das Savien- und Domleschg-Thal nördlich vom Piz Beverin mit einander verbindet, vor wenigen Jahren gefunden worden sind und Combinationen von  $\infty \dot{P} \infty . 0 P . \infty , P' . \infty P' , \bar{P}' \infty . \infty P' , 3 . \infty , P' 3$ , theilweise noch mit  $2 \dot{P}' \infty , \frac{1}{2} P' . P'$  darstellen, fand H e s s e n b e r g (2), daß sie meistens aus mindestens vier Individuen zwillingsartig so zusammengesetzt sind, daß vorn und hinten je alle Flächen  $\infty P' ,$  und  $\infty , P'$  neben einander zu liegen kommen, wobei dann zwei Flächen  $0 P$  einspringende und zwei Flächen  $\bar{P}' \infty$  ausspringende Kanten bilden (3). Diese Zwillingsverwachsung der Albitindividuen resultirt aus der gleichzeitigen Wirkung zweier Zwillingsgesetze, nämlich 1) Zwillingsaxe die Normale auf  $\infty \dot{P} \infty$  und 2) Zwillingsaxe, die in  $\infty \dot{P} \infty$  liegende Normale zur Hauptaxe.

Labradorit.

Ein gelblich-grüner und durchsichtiger, in der Grundmasse eines schwarzen Melaphyrs (4) von den Mombächler Höfen zwischen Baumholder und Grumbach in der Rheinpfalz eingesprengter Labradorit vom spec. Gew. = 2,657, von Glasglanz auf dem Bruch und von Perlmutter-

(1) Verhandl. d. kaiserl. Leopoldino-Carolinischen deutsch. Acad. d. Naturforscher XXX, Nr. 7, 8 u. 9, p. 82. — (2) Min. Notizen in Abhandl. d. Senckenberg. naturforsch. Gesellsch. zu Frankfurt a. M. IV, Separat-  
abdruck V, 18. — (3) Vgl. Quenstedt, Handb. d. Min. 1868, 220 u. 281.  
— (4) Vgl. diesen Jahresber., chem. Geol., Art. Melaphyr.

glanz auf den Spaltungsflächen ergab bei E. E. Schmid's (1)  
Analyse :

SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	NaO	Summe
53,41	24,88	4,89	9,42	0,44	5,62	98,66

entsprechend der Formel  $\text{ROSiO}_3 + \text{R}_2\text{O}_3\text{SiO}_3$ .

Der im Euphotid vom Genfer See vorkommende Saussurit.  
Saussurit von feinkörnig-krystallinischer Structur, von grau-  
lich- bis bläulich-weißer Farbe, von unebenem, splitterigem  
Bruche, der Härte = 6 und dem spec. Gew. (in kleinen  
Stücken) = 3,227, wurde von J. Fikenscher (2) ana-  
lysirt. Das Mineral ist zähe, schwer zersprengbar und  
schmilzt vor dem Löthrohr in feinen Splittern schwer zum  
weißen trüben Glase. Es enthielt :

SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeO	CaO	MgO	NaO	Glühverl.	Summe
45,84	30,28	1,37	18,87	3,88	4,23	0,71	99,68.

Nach Th. Scheerer's (3) Mittheilungen ergab der Elaeolith.  
gewöhnliche braune Elaeolith des Zirkonsyenits der Bre-  
viger Gegend in Norwegen bei Thiele's Analyse :

SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	NaO	KO	HO	Summe
44,67	31,49	1,16	0,87	0,56	15,23	5,01	0,81	99,80.

Descloizeaux (4) bestätigt die von G. Rose (5) Petalit.  
gemachte Beobachtung, daß das von Breithaupt Kastor  
genannte Mineral von Elba in seinen krystallographischen  
und optischen Eigenschaften mit dem Petalit überein-  
stimme und mit dieser Species zu vereinigen sei. Auch  
macht Er darauf aufmerksam, daß die Krystallform des  
Petalits eine auffallende Uebereinstimmung mit der des  
Spodumens zeige, wiewohl beide in ihrer chemischen Con-  
stitution, bezüglich ihrer Spaltbarkeit, Dichte und optischen  
Eigenschaften wesentlich von einander abweichen.

(1) Pogg. Ann. CXIX, 188 ff. — (2) N. Jahrb. Pharm. XX, 257 ;  
Chem. Centr. 1864, 248 ; J. pr. Chem. LXXXIX, 456 ; Jahrb. Min.  
1864, 88 ; Bull. soc. chim. VI, 136. — (3) Pogg. Ann. CXIX, 145 ff.  
— (4) Compt. rend. LVI, 488 ; Instit. 1863, 88. — (5) Vgl. Jahresber.  
f. 1850, 725.

Wernerit.  
(Mizzonit.)

G. vom Rath (1) hat das von Scacchi (2) Mizzonit genannte Mineral aus Auswürflingen der Somma analysirt und gefunden (3) :

SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	KO	NaO	X *)	Summe
54,70	23,80	8,77	0,22	2,14	9,88	0,18	99,59.

\*) Glühverlust.

Demgemäß ist das Sauerstoffverhältniß von RO : R<sub>2</sub>O<sub>3</sub> : SiO<sub>2</sub> = 1 : 2 : 5, wie bei dem früher (4) von vom Rath untersuchten „Wernerit“ von Gouverneur (New-York). Vom Rath schlägt vor, in der Reihe des heteromeren Wernerits (5) für die Species, welcher obiges Sauerstoffverhältniß zukommt, den Namen Mizzonit beizubehalten.

(Mejonit.)

An frischen und glänzenden Mejonitkrystallen aus den Auswürflingen in der Umgebung des Laacher Sees bestimmte G. vom Rath (6) Combinationen von P.P∞. 3P3.∞P.∞P∞.∞P2.0P und das Axenverhältniß a : c (Hauptaxe) = 1 : 0,442038 = 2,262249 : 1. Es fanden sich die Neigungen von P : P in der Endecke = 115°58<sup>2</sup>/<sub>3</sub>′, P : ∞P = 122°<sup>2</sup>/<sub>3</sub>′, P∞ : P = 157°59<sup>1</sup>/<sub>6</sub>′, P∞ : P∞ (Endkante) = 146°46<sup>2</sup>/<sub>3</sub>′, ∞P2 : ∞P∞ = 153°26′, ∞P2 : ∞P = 161°34′, 3P3 : 3P3 (Seitenkante) = 108°50<sup>1</sup>/<sub>2</sub>′. Die Grunddimensionen stimmen mit denen überein, welche Kokscharow für den Mizzonit angiebt; das chemische Verhalten (Schmelzen unter heftigem Aufschäumen zum blasigen Glase und vollkommene Zersetzbarkeit durch Salzsäure) dagegen mit dem des Mejonits.

(1) Pogg. Ann. CXIX, 254; Jahrb. Min. 1863, 721; Chem. Centr. 1863, 692; Bull. soc. chim. VI, 27; Pharm. Zeitschr. f. Russland II, 487. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1852, 857; auch f. 1854, 829. — (3) vom Rath bemerkt, daß diese Analyse des Mizzonits überhaupt die erste sei, und daß eine von Dufrénoy (Minéralogie III, 659) aufgeführte, sich auf einen Mejonit beziehende, durch Versehen mit dem Mizzonit zusammengebracht worden sei. — (4) Vgl. Jahresber. f. 1853, 800 ff. — (5) Bezüglich dieser Reihe vgl. auch (Jahresber. f. 1862, 738) Damour's Mittheilungen. — (6) Pogg. Ann. CXIX, 262; auch Verhandl. d. naturhist. Vereins f. d. preuß. Rheinlande u. Westphalens XX, 87; Chem. Centr. 1863, 693; Bull. soc. chim. VI, 27.

Vom Rath beschreibt ferner noch häufiger in Drusen der Laacher Auswürflinge auftretende undurchsichtige, weisse, nicht mit Säuren brausende, aber stark zersetzte Krystalle von der Form des Mejonits, vom spec. Gew. 2,447 und ein in derben krystallinischen Körnern als wesentlicher Gemengtheil jener Auswürflinge auftretendes wasserhelles Mineral, welches nach vom Rath ebenfalls eine Varietät des Mejonits ist. Die Härte desselben ist fast gleich der des Quarzes, die Spaltbarkeit parallel  $\infty P$ , wiewohl sehr versteckt. Spec. Gew. = 2,769. Es ist unter Abscheidung pulveriger Kieselsäure von Salzsäure vollständig zersetzbar und enthält im Mittel zweier Analysen :

SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	KO	NaO	Glühverl.	Summe
45,18	29,83	18,98	0,18	1,40	2,78	0,41	98,61

entsprechend der Zusammensetzung des Wernerits von Pargas in Finnland mit dem Sauerstoffverhältniss von  $RO : R_2O_3 : SiO_2 = 1,064 : 2,316 : 4 = 0,92 : 2 : 3,45$ .

Damour (1) hat ein apfel- bis smaragdgrünes, aus China stammendes, als Schmuckstein verarbeitetes und als „Jade vert“ bezeichnetes Mineral vom spec. Gew. = 3,34 und der Härte 6,5, von muschligem Bruch, versteckt faserigem bis blätterig-krystallinischem Gefüge und grosser Durchscheinheit analysirt und gefunden :

SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	NaO	CaO	MgO	FeO	KO	Summe
59,17	22,58	12,93	2,68	1,15	1,56	Spur	100,07.

Damour hält es für eine Varietät des Wernerits (Dipyr), giebt ihm die Formel :  $3(NaO, CaO, MgO, FeO) + 2Al_2O_3 + 9SiO_2$  und bezeichnet es als „Jadeit“ (2).

Zepharovich (3) veröffentlicht vorläufig die Resultate Seiner umfassenden krystallographischen Untersuchungen des Idokrases, welche theils die Feststellung der

(1) Instit. 1863, 166; Compt. rend. LVI, 861; Jahrb. Min. 1864, 75; Sill. Am. J. XXXVI, 426. — (2) Ueber die Natur dieser Substanz hat auch H. Hunt (Compt. rend. LVI, 1255) seine Ansichten mitgetheilt. — (3) Jahrb. Min. 1863, 557.

**Idokras.** geometrischen Elemente dieser Mineralsubstanz von den verschiedensten Fundorten, theils eine Controle der Annahme Breithaupt's (1) von einer asymmetrisch-tetragonalen Grundform für sie zum Zweck hatten. Zepharevich unterscheidet fünf Typen des Idokrases nach dem Winkel von  $P : OP$ , welcher 1) bei grünen Krystallen, von der Mussa-Alpe (Ala)  $= 142^{\circ}45'29''$ ; 2) bei braunen (manganhaltigen) von Achmatowsk, Poljakowsk und Rymphischweng bei Zermatt  $= 142^{\circ}46'18''$ ; 3) bei Krystallen vom Findelen-Gletscher bei Zermatt, von Pfitsch und dem Monte-Somma  $= 142^{\circ}47'26''$ ; 4) bei den braunen Krystallen vom Monzoni (Fassa)  $= 142^{\circ}55'$  und 5) bei Krystallen von Eker in Norwegen  $= 142^{\circ}57'$  ist; Er leitet ferner aus Messungen an 18 Individuen die Unrichtigkeit der Breithaupt'schen Annahme einer asymmetrischen Grundform ab, und findet für den Idokras 46 verschiedene einfache Formen, von denen 24 bisher bekannt waren.

**Orthit.** Das früher als Bucklandit beschriebene, nach vom Rath's (2) krystallographischen Untersuchungen aber zum Orthit zu rechnende Mineral von Laach in der Eifel hat Dieser (3) auch chemisch mit der Zusammensetzung des Orthits übereinstimmend gefunden. Die Analyse (4) ergab:

SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeO	MnO	CeO	CaO	MgO	Summe
81,88	13,66	17,95	0,40	20,89	11,46	2,70	98,89

annähernd dem Sauerstoffverhältniß von  $RO : R_2O_3 : SiO_2 = 1 : 1 : 2$  entsprechend, wenn man so viel Eisenoxyd

(1) Vgl. Jahresber. f. 1860, 11. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1861, 988. — (3) Pogg. Ann. CXIX, 269; auch im Correspondenzblatt Nr. 2, 70 der Verhandl. des naturhist. Vereins der preuss. Rheinl. u. Westphalens XX; Jahrb. Min. 1863, 722; Chem. Centr. 1863, 694; Bull. soc. chim. VI, 29. — (4) Sie wurde nach H. Rose'schen Methoden ausgeführt, nachdem das Mineral mit der  $4\frac{1}{2}$ -fachen Menge kohlen. Kali's aufgeschlossen worden. Zirkonsäure und Yttererde konnten nicht nachgewiesen werden. Die durch das Aufschließen erhaltene Masse lieferte nach der Zersetzung mit HCl im Wasserbade eine cer- und eisenoxydhaltige Kieselsäure, von welcher das Ceroxyd durch Finkener abgeschieden wurde.

als vorhanden betrachtet (es konnte aus Mangel an Material nicht besonders bestimmt werden), als erforderlich ist, um die Sauerstoffmengen in RO und R<sub>2</sub>O<sub>3</sub> gleich werden zu lassen. Das spec. Gew. des Laacher Orthits wurde als Mittel aus drei Bestimmungen = 3,983 (bei 15° C.) gefunden. Er schmilzt vor dem Löthrohr leicht unter heftigem Aufschäumen zum schwarzen, glänzenden Glase. Oefters ist er mit Magneteisenstein innig verwachsen, von diesem dann durch Ausziehen mit dem Magneten zu trennen. Er findet sich in langgezogenen und gewundenen Blasenräumen eines Sandingesteines, in Begleitung von Sanidin, schwarzem Glimmer, Magneteisen, Sodalith, rosen- bis fleischrothem Zirkon und bläulichgrünem Hätnyn.

Ein auf Aarö bei Brevig mit Melinophan vorkommendes, schwarzbraunes, in dünnen Splittern durchsichtiges bis durchscheinendes, auf dem Bruche glasglänzendes, amorphes, orthitähnliches Mineral vom spec. Gew. = 3,44 und einer zwischen der des Flussspatha und Apatits liegenden Härte war A. nach Michaelson (1), B. nach Nobel folgendermaßen zusammengesetzt:

Orthit-  
ähnliches  
Mineral.

	SiO <sub>2</sub>	CaO	LaO, DiO	YO	Be <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	ZrO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> *)	CaO	MgO	NaO	H <sub>2</sub> O
A.	29,21	9,79	15,60	1,68	4,27	2,81	5,44	6,42	14,93	0,45	2,45	5,50
B.	28,80	11,47	14,12	1,49	17,51				16,06	Spur	(0,83)†)	

\*) Theils als FeO, aber nicht als solches bestimmt, vorhanden. — †) Durch HS Fällbares.

Ein seit dem Jahre 1858 in großen Massen in den Gruben von Señor Morena, nicht weit von Taltal in der Wüste Atacama gefundenes und als Taltalit bezeichnetes Mineralgemenge von schwarzer bis braunschwarzer Farbe, matt bis glas- oder atlasglänzend und von schwarz-grauem Strich, krystallinisch langfaserig und von Atacamit und Kupferglanz begleitet, ergab bei Domeyko's (2) Analyse:

Taltalit.

CuO	CaO	MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	Cl	X*)	Summe
44,5	2,4	0,8	16,2	11,3	20,8	0,7	2,5	99,2.

\*) Glühverlust.

(1) Aus Oefvers. af k. Vet. Acad. Förhandl. 1862, 506 ff. in J. pr. Chem. XC, 109. — (2) Nach Forbes' Mittheilungen in Phil. Mag. [4] XXV, 111; Jahrb. Min. 1863, 470.

Wasser-  
haltige  
Silicate  
mit Basen  
 $\text{H}_2\text{O}_2$   
Euklas.

Kokscharow (1) theilt die Zeichnung eines ungewöhnlich grossen, in den Goldseifen des Kaufmanns Bakakin (in der Gegend des Flusses Sanarka) gefundenen, schwach grasgrünen, vollkommen durchsichtigen Euklaskrystalles mit seinen natürlichen Eigenschaften mit. Die Combination desselben ist:  $+ 3 P 3. - P. (P \infty) . (2 P \infty) . + \frac{1}{2} P \infty . \infty P . (\infty P 2) . (\infty P \infty)$ .

Wasser-  
haltige  
Thonerde-  
silicate.

J. Fikenscher (2) hat mehrere kaolin- oder kolyritartige wasserhaltige Thonerdesilicate analysirt. A. Glagerit (3) aus Brauneisensteingängen des Glimmerschiefergebirges von Bergnersreuth im Fichtelgebirge. a) *erdigen*, von rein schneeweißer Farbe, von unebenem erdigem Bruch, matt, opak, läßt sich kaum fettig anfühlen und wird dabei schwach glänzend. Härte = 1, spec. Gew. = 2,355. Beim Glühen tritt anfangs Schwärzung ein, welche später verschwindet. Dabei entweicht brenzlich riechendes Wasser. b) *dichten*, von opalartigem Aussehen, milchblauer Farbe, muschligem Bruch; spröde, an der Zunge hängend und im Wasser durchscheinender werdend, findet sich als Concretion oder gangförmig im erdigen. Härte = 2,5, spec. Gew. = 2,331. B. Weißes Steinmark aus dem Melaphyrmandelstein bei Zwickau in Sachsen; Blasenräume dieses Gesteins ausfüllend. a) *zerreibliches*, aus der Cainsdorfer Schlucht, abfärbend, an der Zunge hängend, wird mit Wasser nicht plastisch. Härte = 0,5. Spec. Gew. = 2,544. b) *festes*; die Mandeln liegen lose in einem mulmig-thonigen Verwitterungsproduct des Melaphyrs zunächst der Königin-Marienhütte, sind fest, zähe und wie die vorigen häufig von Chalcedon umkleidet. Schwach an der Zunge hängend. Härte = 1,5 bis 2. Spec. Gew. = 2,690.

(1) N. Petersb. Acad. Bull. VI, 413. — (2) N. Jahrb. Pharm. XX, 260 ff.; Chem. Centr. 1864, 248; J. pr. Chem. XC, 106; LXXXIX, 461; Jahrb. Min. 1864, 235 u. 239; Bull. soc. chim. VI, 136. — (3) Lythocolla Glagerites von *Γλαγερὸς*, milchfarbig, vgl. Breithaupt: „Vollständiges Handbuch der Mineralogie“ 1841, II, 357.

	A.		B.	
	a)	b)	a)	b)
SiO <sub>2</sub>	87,12	42,85	45,82	46,20
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	41,27	35,14	39,42	39,72
HO	21,16	20,54	14,26	13,80
	99,55	98,53	99,50	99,72.

Ein weicher, fast gelatinöser, an der Luft erhärtender leberbrauner Bol, welcher Spalten in einem Tuff des Brohlthals in der Eifel ausfüllt, vom spec. Gew. = 1,84 und der Härte = 1 ist, enthielt, nach R. Bender's (1) Analyse :

Bol.

SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	KO	NaO	HO	Summe
84,71	31,72	10,44	Spuren			23,27	100,14.

R. Blum (2) beschreibt sehr große Apophyllitkristalle der Combination  $OP \cdot \infty P \cdot \infty P$ , welche in Drusenräumen eines Melaphyrmandelsteins von Puna in Hindostan mit Stilbit vorkommen.

Wasserhaltige  
Silicate  
mit Basen  
RO.  
Apophyllit.

Den Fluorgehalt im Apophyllit berücksichtigend, glaubt Kennigott (3) eine der Formeln :  $8(\text{CaO}, \text{HO} + \text{HO}, 2\text{SiO}_2) + \text{KFl}$ ,  $8(\text{CaO}, \text{SiO}_2 + 2\text{HO}, \text{SiO}_2) + \text{KFl}$ , oder  $8(\text{CaO}, 2\text{SiO}_2 + 2\text{HO}) + \text{KFl}$  für mehr gerechtfertigt, als die von Berzelius oder Rammelsberg (4) angenommenen halten zu müssen.

Ch. E. Weifs (5) beschreibt eine Schillerspathvarietät vom „glatten Stein“ bei Todtmoos im Schwarzwalde, welche von dunkelgrüner Farbe, in dünnen Blättchen vollkommen, in dickeren weniger durchsichtig ist und auf den vollkommenen Spaltungsflächen metallähnlichen Perlmutterglanz besitzt. Eine zweite unvollkommene Spaltung läßt

Schillerspath.

(1) Chem. Centr. 1863, 1089. — (2) Verhandl. d. naturhist.-medic. Vereins zu Heidelberg III, 1; Jahrb. Min. 1863, 464. — (3) J. pr. Chem. LXXXIX, 449; Bull. soc. chim. VI, 137; Jahrb. Min. 1864, 359. — (4) Handb. d. Mineralchemie 506. — (5) Pogg. Ann. CXIX, 446; Jahrb. Min. 1863, 719.



**Schillerspath.** auf den Flächen etwas faserige Structur mit sehr geringem Seidenglanz wahrnehmen. Das spec. Gew. ist = 2,55 (bei 14° C.), Härte = 3 bis 4. Diese Bestimmungen, sowie die Analyse des Schillerspaths wurden von W. Hetzer ausgeführt; letztere ergab: A. mit kohlensaurem Kali-Natron, B. mit Fluorwasserstoff aufgeschlossen, C. Mittel.

	TiO <sub>2</sub>	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeO	CaO	MgO	HO	CO <sub>2</sub>	Org. Subst.	Summe
A. Spur	48,77	5,96	7,29	1,25	30,96	11,30 <sup>*)</sup>	—	—	—	100,58
B. —	—	—	6,25	6,99	1,10	30,88	11,39 <sup>*)</sup>	—	—	—
C. Spur	43,77	6,10	7,14	1,17	30,92	8,51	1,67†)	1,12†)	—	100,40.

\*) Glühverlust. — †) vermuthungsweise.

Außerdem fanden sich noch Spuren von Chromoxyd darin. Das Sauerstoffverhältniß von RO : SiO<sub>2</sub> : HO ist = 1 : 1,83 : 0,59, also annähernd = 10 : 18 : 6, nach Abzug des Sauerstoffs der Kohlensäure und dem einer vorausgesetzten Thonerdeverbindung FeO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Feinschliffe dieses Schillerspaths ließen seine Masse unter dem Mikroscope und unter diesem im polarisirten Lichte nicht als homogen erkennen, sondern zeigten gewissermaßen eine Zellenstructur, entstanden aus Schillerspathkernen, die von einer gelblichen Substanz (Serpentin oder Chrysotil?) umrahmt waren.

**Thorit.**  
(Orangit.)

J. J. Chydenius (1) fand im s. g. Orangit (2) von Brevig :

SiO <sub>2</sub>	ThO	CaO	PbO	HO	Summe
17,76	73,80	1,08	1,18	6,45	100,27.

Das spec. Gew. fand Er = 4,888-4,939-4,980-5,015-5,031-5,137-5,205 und mit dem von Damour = 5,19, Krantz = 5,34 und Bergemann = 5,397 gefundenen im Mittel = 5,112. Chydenius hält den Orangit trotz der Abweichungen in seinen äußeren Eigenschaften und im spec. Gew. für identisch mit Thorit.

(1) Pogg. Ann. CXIX, 43 aus kemisk undersökning af Thorjord och Thorsalter; Helsingfors 1861. Auszug u. Uebersetzung von Rammeisberg; Jahrb. Min. 1863, 830; J. pr. Chem. LXXXIX, 464; Chem. Centr. 1863, 712; Bull. soc. chim. VI, 130. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1851, 790; f. 1852, 862; f. 1854, 863; f. 1858, 798; f. 1860, 769.

Ein seifig anzufühlendes, leichtes, kantendurchscheinendes, nicht krystallisirtes, anfangs schneeweisses, beim Liegen an der Luft gradatim violett, braun und schwarz werdendes Mineral von erdigem Bruche, ergab bei der Analyse von Schönichen (1):

Wasserhaltige Silicate mit Basen RO + R<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Zinksilicat.

SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	ZnO	HO	Summe
31,50	26,48	21,86	18,82	97,61
31,51	20,27	28,45	19,65	99,88
51,01		28,45	20,52	99,98.

Wie H. Guthe (2) mittheilt, hat A. Stromeyer den Analcim von den Thoneisensteinblöcken bei Duingen analysirt und gefunden:

Analcim.

SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	NaO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	HO	Summe
56,7	21,2	9,1	2,8	9,8	99,6.

Da diese Zusammensetzung an den Kluthalit (Thomson) erinnert, so meint Guthe, es könne hier eine Pseudomorphose vorliegen.

V. von Lang (3), indem Er das Makrodoma des Mesotyps:  $3\bar{P}\infty$  von Miller und Brooke als  $\bar{P}\infty$  auffasst, fand an kleinen, im britischen Museum als Brevicit bezeichneten Krystallen jener Mineralspecies die bekannten Flächen:  $\infty\bar{P}\infty.\infty P.\frac{1}{2}P.\bar{P}3$  mit den für sie neuen:  $\infty\bar{P}\infty.0P.\infty\bar{P}2.\bar{P}\infty.\bar{P}\infty.P$  und  $3\bar{P}3$ . Das Verhältniß der Makrodiagonale zur Brachydiagonale zur Hauptaxe ist demgemäss: 0,9470 : 0,9306 : 1.

Mesotyp.

J. A. Michaelson (4) fand im fleischrothen, im Zirkonsyenit von Brevig vorkommenden, schwach glänzenden Radiolith vom spec. Gew. = 2,22 und der Härte = 5:

(Radiolith.)

SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	NaO	KO	HO	Summe
47,78	26,04	0,58	2,22	13,37	0,40	10,24	100,55.

(1) Mittheilungen in berg- u. hüttenm. Zeit. 1863, 164; vgl. Art. Zinkblüthe; Jahrb. Min. 1863, 724. — (2) Zwölfter Jahresber. d. naturhist. Gesellsch. zu Hannover 1863, 41; Jahrb. Min. 1863, 590. — (3) Phil. Mag. [4] XXV, 43. — (4) Aus Oefvers. af k. Vet. Akad. Förhandl. 1862, 505 in J. pr. Chem. XC, 106; Jahrb. Min. 1864, 364.

Das Mineral wird durch Säuren zersetzt, ist im Bruche strahlig und schmilzt in der Zange zum weissen, etwas opalisirenden Glase.

**Pseudotestit.**

Ein im Aeufsern dem Talk ähnliches, uneben brechendes, brüchiges, fettig anzufühlendes Mineral von der Härte = 2,2 und dem spec. Gew. 2,469, welches eine Kluft im Serpentin von Bathgate (Linlithgowshire) ausfüllt, ergab A. bei Thomson's und B. bei Binney's (1) Analyse :

	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	FeO	HO	Summe
A.	41,89	22,05	2,42	6,16	6,62	20,22	99,36
B.	42,78	22,53	2,54	6,76	6,31	18,68	99,60.

**Chlorit.**

Ein dem Chlorit ähnliches, gewisse Varietäten des Spiriferensandsteins grün färbendes Mineral, welches sich in Gestalt eines feinschuppigen Aggregates in einer Quarzdruse bei Obernhof (Grube Hohe Lay) in der Gegend von Ems in Nassau vorfand, ergab bei E. Herget's (2) Analyse :

SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeO	HO	Summe
22,26	31,76	36,97	8,63	99,62.

woraus Dieser die Formel  $3\text{FeO}, 2\text{SiO}_2 + 2\text{Al}_2\text{O}_3, 3\text{HO}$  berechnet.

**Glimmer.**

Der als Gemengtheil des schieferigen Gneuses, wie er im Renchthale des Schwarzwaldes vorkommt, auftretende, stellenweise (bei Döttelbach und im Milbenthälchen bei Petersthal) in dicken Lagen und Knoten ausgeschiedene, braunschwarze zweiachsig Glimmer (mit kleinem Neigungswinkel der optischen Axen), von 3,044 spec. Gew., von lebhaftem, metallartigem Perlmutterglanz ergab bei Nessler's (3) Analyse :

SiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeO	MgO	KO	NaO	HO *)	Summe
88,34	0,60	33,80	13,73	7,40	0,36	4,22	0,56	1,36	100,37

\*) Mit Spuren von Fluor.

(1) Aus Jahrb. Min. 1863, 200; hier aus Edinb. phil. journ. 1862, XVI, 55. — (2) In der bei „Spiriferensandstein“ citirten Schrift 62. — (3) Aus F. Sandberger's geol. Untersuch. der Sect. Oppenan in Beitr. zur Statistik der inneren Verwaltung des Großh. Baden, XVI, 21.

Er ist durch Schwefelsäure vollkommen zersetzbar und nähert sich dem von Svanberg (1) untersuchten schwarzen Glimmer von Abborforss in Finnland.

Die Krystalle von *Magnesiaglimmer*, welche in Gesellschaft des Noseans und Sanidins Auswürflinge des Laacher Gebietes bilden, sind von G. vom Rath (2) am Reflexionsgoniometer gemessen worden. Seine Resultate stimmen mit denjenigen überein, welche Phillips, G. Rose und Kokscharow (3) an Glimmerkrystallen vom Vesuv erhielt, nämlich  $2P : 2P = 120^{\circ}46'$ ,  $2P : 0P = 98^{\circ}43'$ .

Pisani (4) hat den Astrophyllit von Brevig in Norwegen analysirt und gefunden :

SiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	ZrO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeO	MnO	CaO	MgO	KO	NaO	LiO	X <sup>*)</sup>	Summe
83,23	7,09	4,97	4,00	8,75	23,58	9,90	1,13	1,27	5,82	2,51	wenig	1,86	99,11

\*) Glühverlust

Das spec. Gew. war = 3,32.

Vergleichende Betrachtungen über den Astrophyllit von Barkevig führen G. Tschermak (5) zu der Ueberzeugung, daß er als ein etwas veränderter Anthophyllit aufzufassen sei, von welchem jener sich durch seinen Gehalt an Alkalien, durch seinen gröfseren Gehalt an Eisen, durch geringere Härte und gröfsere Schmelzbarkeit unterscheidet. Die Kieselsäure des Anthophyllits wird im Astrophyllit theilweise durch Zirkon- und Titansäure vertreten, während bei alle dem die optischen Verhältnisse, so die Neigung und Lage der optischen Axen, nur geringe Störungen erfahren haben. Um die Vergleichung beider Mineralien durchzuführen, hat Tschermak angenommen, daß solche wasserhaltige und daß die Alkalien nicht als isomorphe Vertreter der Oxyde CaO, MgO, FeO, MnO zu rechnen seien.

(1) Vgl. Oefvers. af k. Vet. Acad. Förhandl. 1839, 155; Berzelius' Jahresber. XX, 234; vgl. Rammelsberg, Mineralchemie, 1860, 668. — (2) Zeitschr. d. deutsch. geol. Gesellsch. XVI, 83, Anmerk. — (3) Vgl. Jahresber. f. 1854, 834. — (4) Compt. rend. LVI, 846; Bull. soc. chim. V, 456; J. pr. Chem. XC, 53. — (5) Jahrb. Min. 1863, 550.

Finitoid.

Eine hellgrüne bis weiße, auf Klüften eines dem Spiriferensandstein von Ems in Nassau eingelagerten Schiefers vorkommende Substanz von kaolinartiger Consistenz ergab bei E. Herget's (1) Analyse:

SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	KO *)	HO	Summe
53,15	33,56	0,21	0,17	4,70	8,21	100,00.

\*) aus dem Verlust.

Silicate  
mit Zirkon-  
iaten.  
Eudialyt.

Eudialytkrystalle von Kangerdluadsuk, Südgrönland, welche im Britischen Museum sich vorfanden, beschreibt V. v. Lang (2).

Silicate  
mit  
Boraten.  
Axinit.

Hessenberg (3) fand an der Combination:  $\infty \bar{P} \infty$ .  $\infty, P \cdot \infty \bar{P} \infty \cdot \infty P, ' \cdot 2 P' 2 \cdot P \cdot \bar{P}' \infty \cdot P', \infty \cdot P, \cdot 0 P$  des Axinit's von Scopi, unweit St. Maria am Lukmanierpasse, die beiden neuen Flächen  $\frac{1}{2} P' \infty$  und  $\frac{5}{6} P' \infty$ , letztere jedoch, wegen unvollkommener Spiegelung, unsicher.  $\frac{1}{2} P' \infty : 0 P = 145^{\circ} 12' 36''$ , dieselbe zu  $\infty \bar{P} \infty = 117^{\circ} 1' 24''$ , zu  $\infty \bar{P} \infty = 97^{\circ} 14' 8''$ .

Silicate  
mit  
Sulfaten.  
Nosean und  
Haüyn.

G. vom Rath (4) hat den, in den eruptiven Gesteinen der Umgebung des Laacher See's als Gemengtheil auftretenden Nosean und Haüyn der Untersuchung unterworfen. Er fand, daß bei den in Drusenräumen ausgebildeten Krystallen des Noseans das stets vorwaltende  $\infty O$  mit  $\infty O \infty$  und selten mit  $2 O 2$  combinirt zu sein pflegt, bei eingewachsenen findet sich nur  $\infty O$ . Aufgewachsene Krystalle dieses Minerals sind häufig in der Richtung der trigonalen Zwischenaxe stark verlängerte Zwillinge. Porphyrartig im Gestein ausgeschiedene Krystalle lassen sich vollkommen nach  $\infty O$  spalten, während körnige, mit Sanidin gemengte Aggregate von Laach den Nosean von muscheligem Bruch wahrnehmen lassen. Lichte Varietäten

(1) In der bei Spiriferensandstein citirten Schrift 62. — (2) Phil. Mag. [4] XXV, 436. — (3) Min. Notizen in Abhandl. der Senckenberg. naturforsch. Gesellsch. zu Frankfurt a. M. IV, Separatabdruck V, 27. — (4) Aus Zeitschr. d. deutsch. geol. Gesellsch. XVI, 78 ff.; Jahrb. Min. 1864, 473 ff.

haben Glas-, dunkle Fettglanz. Das spec. Gew. schwankt zwischen 2,279 und 2,399, während die Farbe zwischen pechschwarz, grau, blau, grün, weiß und farblos variiert. Häufig umschließen sich Individuen von verschiedenen Farben oder letztere sind unregelmässig vertheilt. Es wurden analysirt: A. Schwärzlich-nelkenbrauner Nosean, wie er im Gemenge mit Sanidin, Magnesiaglimmer (1), Magnet Eisen, Orthit Auswürflinge am Laacher See bildet; spec. Gew. 2,279 (20° C.) bis 2,281 (21° C.). — B. Lichtbläulichgrauer Nosean, ebendaher, mit Magnesiaglimmer, Sanidin und Magnet Eisen in Auswürflingen; spec. Gew. = 2,299. — C. Lauchgrüner Nosean, aus Leucitophyr von der Haardt bei Rieden; spec. Gew. = 2,336 (22° C.); von einem zollgroßen eingewachsenen Krystall. — D. Wasserheller Nosean, meist in Zwillingskrystallen (sogenannter Sodalith von Laach) in Auswürflingen von Laach mit Sanidin, Magnesiaglimmer, Hornblende, Titanit und Zirkon vorkommend; spec. Gew. = 2,399. — E. Blauer Hatlyn, wie er im Gemenge mit Sanidin und Magnesiaglimmer die trachytischen Lesesteine bei Wassenach bildet; spec. Gew. = 2,481 (22,5° C.).

	A.	B.	C.	D.	E.		
					a.	b.	c.
							Mittel
SiO <sub>2</sub>	36,72	36,69	36,46	36,87	32,96	33,26	33,11
SO <sub>2</sub>	7,52	7,30	7,84	10,00	12,77	12,32	12,54
Cl	0,71	1,05	0,70	1,08	nicht best.	0,38	0,38
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	29,08	28,45	29,61	26,60	27,47	28,27	27,35
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,75	0,47	0,91	0,28	1,05		2,05
CaO	1,20	0,68	2,37	4,05	12,30	11,11	11,70
MgO	0,00	0,00	0,00	0,00	0,22	nicht best.	0,22
KO	0,34	0,00	0,00	Spur	1,12		1,12
NaO	23,33	23,90	20,60	20,75	15,89		15,39
HO	0,88	2,15	2,02	0,37	0,20		0,20
	100,48	100,64	100,00	100,00			103,01

(1) Vgl. S. 821.

Silicate  
mit  
Titanaten.  
Tscheffkinit.

Ein amorphes, glasritzendes, schwärzlich-braunes, schwach durchscheinendes, mit Salzsäure gelatinirendes Mineral vom spec. Gew. = 4,26, welches in der Beudant'schen Sammlung als „Mineral von Coromandel“ bezeichnet war, ergab bei Damour's (1) Analyse :

SiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	CeO	FeO	CaO	MgO	MnO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	HO	Summe
19,08	20,86	88,88	7,96	4,40	0,27	0,88	7,72	1,80	100,80.

Demgemäfs kommt dieses, im Aeußeren an Orthit erinnernde Mineral in seiner Zusammensetzung dem Tscheffkinit am nächsten.

Sphen.

Hessenberg (2) beschreibt einen eigenthümlichen Combinationshabitus von alpinischen Sphenkrystallen (Fundort nicht näher bekannt), welche wie eine rhombische Pyramide mit zugespitzter Mittelkante aussehen und vorwaltend aus  $\infty P. + \frac{2}{3} P 2.$  mit untergeordnetem  $-(2 P 2)$  und  $(P \infty)$  bestehen. Die Krystalle sind blaugrau, wenig durchsichtig und ziemlich glänzend.

Schorlamit.

Fischer (3) bemerkt, dafs das nesterweise im Phonolith von Oberschaffhausen am Kaiserstuhl vorkommende, bisher für Titan- oder Magneteisen gehaltene Mineral Schorlamit (Eisentitanit) sei.

Turnerit.

G. vom Rath (4) theilt seine krystallographischen Untersuchungen des Turnerits (5) von Tavetsch mit. Den flächenreichen, diamantglänzenden, gelben Krystallen von muscheligem Bruch, ist das auch von Miller bereits angenommene Axenkreuz, für welches  $a : b : c$  (Hauptaxe) =  $0,921696 : 1 : 0,958444$  und der schiefe Axenwinkel  $a : c$  vorn oben =  $102^{\circ}42'$  ist, zu Grunde gelegt. Am Tavetscher Turnerit wurden die Flächen  $\infty P. \infty P \frac{1}{2}. \infty P 2. \infty P \infty. 0 P. + P \infty. (\frac{1}{3} P \infty). (\frac{1}{3} P \infty). (P \infty) + P. + (2 P 2). + \frac{1}{3} P + \frac{1}{3} P. - P.$  beobachtet, während

(1) Aus Jahrb. Min. 1868, 202, hier aus Bull. géol. 1862, XIX, 550. — (2) Min. Notizen in Abhandl. der Senckenberg. naturf. Gesellsch. zu Frankfurt a. M. IV, Separatabdruck V, 24. — (3) Jahrb. Min. 1868, 559. — (4) Pogg. Ann. CXIX, 247.

für die Krystalle aus dem Dauphiné noch  $-P\infty$  und  $(2P\infty)$  hinzukommen. Für die Berechnung der Axendimensionen dienten die Fundamentalwinkel  $\infty P : +P = 141^{\circ}23'$ ,  $+P : +P\infty = 143^{\circ}44'$  und  $\infty P : \infty P\infty = 131^{\circ}58'$ .

Ein ausgezeichnetes, von R. Müncke im Riesengrunde des Aupathales, am südlichen Abhange der Schneekuppe des Riesengebirges entdecktes Vorkommen von Scheelitkrystallen beschreibt Ferd. Römer (1). Die oft dreiviertel Zoll großen Krystalle sind Pyramiden  $P$  mit untergeordnetem  $2P\infty$ , an denen sehr untergeordnet auch noch eine Pyramide dritter Ordnung, eine symmetrisch achtseitige Pyramide,  $0P$  und wahrscheinlich  $\frac{1}{5}P$  zu beobachten ist. Die Analyse von Himmelbach ergab für die Zusammensetzung dieses Minerals:

Wolframate.  
Scheelit.

$WO_3$ *)	CaO	Verlust	Summe
80,100	19,300	0,500	99,900.

\*) nebst Spuren von  $SiO_2$ .

K. L. Th. Liebe (2) hat Proben von einem, auf Gängen im krystallinischen Schiefergebirge der Sierra Almagrera in Südspanien, in Begleitung von Quarz vorkommenden Wolfram mit folgenden Resultaten analysirt:

Wolfram.  
(Ferberit.)

$WO_3$	FeO	MnO	CaO	MgO	$Al_2O_3$	$SnO_2$	X *)	Summe †)
69,18	22,96	2,98	1,78	0,42	1,15	0,14	1,39	99,90.

\*) beigemengtes Eisenoxydhydrat. — †) mit Spuren von Unterniobsäure und Beryllerde (?).

Indem Er es wahrscheinlich zu machen sucht, daß dieser Wolframvarietät die Formel  $4RO, 3WO_3$  zukomme, hält Er sie, wiewohl keine Krystallform vorliegt und die übrigen physikalischen Eigenschaften keine wesentlichen Unterschiede vom Wolfram wahrnehmen lassen, für eine gute Species, für welche Er den von Breithaupt vorgeschlagenen Namen „Ferberit“ (3) annimmt.

(1) Zeitschr. d. deutsch. geol. Gesellsch. XV, 607; Jahrb. Min. 1864, 284. — (2) Jahrb. Min. 1863, 641. — (3) Nach Rudolph Ferber in Gera.



Vanadate.  
Eusynchit.

C. Czudnowicz (1) fand für das von Fischer und Neßler (2) analysirte und als *Eusynchit* bezeichnete vanadinsäurehaltige Mineral von Hofgrund in Baden die nachstehende Zusammensetzung :

	PbO	ZnO	VO <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	PO <sub>5</sub>	Summe
I.	56,47	16,78	23,55	3,20	Spur	100
II.	53,91	21,42	19,16	5,51	—	100.

Er betrachtet dasselbe mit der Formel  $(\text{PbO}, \text{ZnO})_3, \text{VO}_3$  als drittel-vanadins. Blei-Zinkoxyd, in welchem beide Oxyde etwa zu gleichen Aequivalenten enthalten sind. Das Mineral bildet einen dünnen Ueberzug von gelbrothen traubigen Aggregaten mit einem Anflug von Grünbleierz. Bruch faserig und fettglänzend; Strich und Pulver blaßgelb; Härte 3,5; spec. Gew. 5,27 bis 5,53. In Salpetersäure leicht mit brauner Farbe löslich.

Rhombischer  
Vanadit.

Mit Rücksicht auf diese Analysen des Eusynchits und Seiner Untersuchungen über die Eigenschaften des Vanadins hat Czudnowicz (3) auch G. Tschermak's (4) Angaben über die Zusammensetzung des rhombischen Vanadits, welche Dieser für identisch mit der des Eusynchits hält, näher geprüft. Czudnowicz bemerkt, daß das von Tschermak für die Analyse benutzte Verhalten des Vanadits gegen zweifach-schwefels. Kali (beim Zerschmelzen auf Ein Aequivalent Bleioxyd Ein Aequivalent Schwefelsäurehydrat entweichen zu lassen) keine andere Bedeutung habe, als die : daß das vanadins. Bleioxyd von derselben Sättigungstufe sei, als das bei der Umsetzung entstehende vanadins. Kali. Da nun nach Seinen Versuchen 1 Atom Vanadinsäure die Eigenthümlichkeit besitze, in ihren bei Schmelzhitze gebildeten Salzen 3 Atome Basis zu sättigen, so müsse auch der *rhombische Vanadit* als *drittel-vanadins. Bleioxyd* angesehen werden. Daß

(1) In der S. 221 angef. Abhandl.; im Ausz. Jahrb. Min. 1864, 237; Sill. Am. J. [2] XXXVII, 270. — (2) Jahresber. f. 1855, 964. — (3) A. a. O. — (4) Vgl. Jahresber. f. 1861, 1021 und f. 1862, 754.

**Tschermak** einen für einfach vanadins. Bleioxyd charakteristischen Bleigehalt fand, hält **Czudnowicz** für einen Seine Behauptung nicht widerlegenden Zufall, denn auch der **Eusynchit** enthalte eben so viel, aber es sei allerdings mit großen Schwierigkeiten verbunden, die Vanadinsäure vom Zinkoxyd zu trennen.

Den früher (1) angezeigten vorläufigen Mittheilungen einiger Resultate aus den Untersuchungen niobhaltiger Mineralien hat **H. Rose** (2) die ausführlichen Angaben seiner verbesserten analytischen Methoden (3) und die nach diesen in seinem Laboratorium ausgeführten Analysen von **Columbit**, **Samarskit**, **Fergusonit** und **Tyrit** folgen lassen.

Niobate.  
Columbit  
Samarskit,  
Fergusonit,  
Tyrit.

1) **Columbit** (4). **A. von Bodenmais**. Die Krystalle von diesem Fundorte sind gewöhnlich matt, mit erdiger Oberfläche und ohne scharfe Gestalt; mitunter findet man sie jedoch deutlich ausgebildet, von Glasglanz und dann nicht selten in Zwillingsverwachsungen. Die erstere Varietät läßt auf den Spaltungsflächen oft eine abnehmbare Schicht von unreiner Unterniobsäure erkennen, welche bei der Zersetzung durch die Atmosphärilien ausgeschieden wurde, während das Eisen- und Manganoxydul fortgeführt, ersteres auch theilweise in Magneteisenstein umgewandelt wurde und dem Pulver des Minerals eine schwarze Farbe ertheilte. Derartige Columbite sind es, welche sich durch ihr hohes specifisches Gewicht auszeichnen. Die von **Finkener** analysirte Probe eines ziemlich gut erhalten gebliebenen Krystalls liefs beim Zerschlagen auf den Bruchflächen einen weißlichen Ueberzug wahrnehmen und hatte das spec. Gew. = 5,860. Sie wurde als feines, geschlammtes, kirschrothes Pulver mit kohlens. Natron aufgeschlossen. — **B. Columbit** von Middletown (Connecticut).

(1) Vgl. Jahresber. f. 1862, 758. — (2) Pogg. Ann. CXVIII, 389, 406, 497; Bull. soc. chim. V, 491. — (3) Bestiglich deren auf die Abhandlungen verwiesen werden muß. — (4) Columbit ist durch heiße Schwefelsäure unvollkommen, Tantalit gar nicht durch sie zersetzbar.

Columbit,  
Samarskit,  
Fergusonit,  
Tyrit.

Die untersuchte Probe war auf den Spaltungsflächen irisirend, ihr Pulver chocoladenbraun und das spec. Gew. (nachdem ein sehr dünner röthlichbrauner Ueberzug der Spaltungsflächen abgenommen worden war) in Stücken = 5,583, gepulvert = 5,593. Sie wurde von Chandler analysirt a) mit kohlen. Natron, b) mit zweifach-schwefelsaurem Kali aufgeschlossen, c) das Mittel. — C. Columbit, ebenfalls von Amerika, aber im zersetzten Zustande; das spec. Gew. war in Stücken = 6,028, gepulvert = 6,048. Das Pulver von schwarzer Farbe; von Oesten analysirt. — D. Columbit aus dem Kryolith von Grönland, sehr rein; die Krystalle sind von guter Ausbildung; Proben davon gaben ein hell kirschrothes Pulver und zeigten in Stücken das spec. Gew. = 5,374, gepulvert = 5,376. Sie wurden bei Oesten's Analyse mit zweifach-schwefelsaurem Kali aufgeschlossen. — E. Mit etwas modificirten analytischen Methoden zur schärferen Bestimmung der Unter-niobsäure von Oesten wiederholte Analyse derselben Columbitvarietät. — F. Dieselbe Varietät, vom spec. Gew. = 5,4, nach abweichenden Methoden von Finkener analysirt. — G. Mit Samarskit verwachsen gewesener Columbit vom Ural, von frischerem Aussehen als die Krystalle von Bodenmais und von Nordamerika. Pulver schwärzlich-grau mit geringem Stich ins Braune; spec. Gew. = 5,447. Bei Oesten's Analyse mit zweifach-schwefels. Kali aufgeschlossen.

	Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	U <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	WO <sub>3</sub>	SnO <sub>2</sub>	FeO	MnO	CuO	CaO	Summe
A.	80,80	—	0,48	0,16	15,56	2,84	0,45	0,80	100,09
B.	a. 75,66	—	—	0,72	18,09	3,22	—	0,46	98,15
	b. 76,79	—	—	0,47	18,37	3,06	—	0,50	99,19
	c. 76,78	—	—	0,60	18,28	3,14	—	0,48	99,17
C.	79,80	—	—	0,56	15,00	4,50	—	—	99,86
D.	76,04	—	—	0,89	16,91	4,34	Spur	0,54	98,22
E.	77,80	—	—	0,17	16,52	4,95	Spur	0,39	99,83
F.	77,75	—	0,06	0,04	17,09	4,65	0,04	0,81	99,94
G.	76,66	0,57	—	0,42	14,29	7,52 *)	—	0,54	100,00.

\*) Aus der Differenz.

Aus diesen Analysen berechnet Rose für das nicht alterirte Mineral die Formel  $(\text{FeO}, \text{MnO}) \text{Nb}_2\text{O}_5$ , und schließt aus der Isomorphie des Columbites mit Wolfram, wie aus den isomorphen wolfram- und molybdäns. Bleiverbindungen, daß die Ansicht über die Molecularconstitution, nach welcher die Wolfram- und Molybdänsäure aus zwei Atomen Metall und drei Atomen Sauerstoff bestehe (daß also das Atomgewicht der Metalle beider halbirt werden müsse), die wahrscheinlichere sei.

Columbit,  
Samarskit,  
Fergusonit,  
Tyril.

Gegen die Meinung, daß etwa die Unterniobsäure als  $\text{NbO}_3$  aufzufassen sei, spricht nach Ihm, daß alsdann die Niobsäure, Tantal- und Zinnsäure mit vier Atomen Sauerstoff eingeführt werden müßten. Uebrigens verkennt Rose nicht, daß Seiner Ansicht die Thatsache entgegenstehe, daß nach Regnault's Versuchen die Atomwärme (das Product des Atomgewichts in die specifische Wärme) für Molybdän- und Wolframmetall nicht allein unter sich, sondern auch mit der der meisten anderen Metalle gleich sei.

2) Samarskit vom Ilmengebirge bei Miask ist nach genaueren Methoden des Aufschliefens und des Analysirens von Finkener (A) und von Stephans (B) (1) in H. Rose's Laboratorium untersucht worden, wobei besondere Sorgfalt auf die Trennung der Zirkonsäure vom Uranoxyd verwendet wurde.

	HO	Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	WO <sub>3</sub>	U <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	ZrO <sub>2</sub>	SnO <sub>2</sub>	ThO	YO	CeO	FeO	MnO	CuO	MgO	CaO	Summe
A.	0,45	47,47	1,36	11,60	4,35	0,05	6,05	12,61	3,31	11,08	0,96	0,25	0,14	0,73	100,41
B.	0,40	50,17		11,08	4,25	0,63	5,55	15,90		10,55	1,61	—	0,04	0,64	100,82

Demgemäfs und nach Entdeckung der Thorerde und Zirkonsäure im Samarskit, glaubt Rose, daß das Sauerstoffverhältniß der Basen zu den Säuren in diesem Minerale nicht wie bei Columbit = 1 : 3 sein könne, da Zirkonsäure nicht als isomorpher Vertreter der Unterniobsäure aufzufassen sei.

(1) Vgl. auch Jahresber. f. 1862, 754 Anmerk.

Columbit,  
Samarakit,  
Fergusonit,  
Tyrit.

3) Fergusonit von Grönland, von frischem Aussehen und dem spec. Gew. = 5,612, ergab bei Weber's Analyse :

Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	U <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	ZrO <sub>2</sub>	SnO <sub>2</sub>	FeO	Ce	YO	Summe
48,84	0,85	6,98	0,35	1,38	3,05	38,61	99,46.

Nach Rose's Meinung sind in ihm die niob- und zirkons. Verbindungen als basische und zwar in keinem einfachen Verhältnisse vorhanden. Er findet, daß gegen zehn Atome des 2 RO, Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, drei 2 RO, ZrO<sub>2</sub> in dem Mineral enthalten sind.

4) Den Tyrit hält Rose für eine basische Doppelverbindung von basisch-unterniobs. Yttererde mit basisch-unterniobs. Kali (1).

Ein von W. G. Lettsom dem britischen Museum zugesandter, bei Monte Video im Granit eingewachsen gefundener Columbitkrystall zeigte, wie N. St. Maskelyne (2) mittheilt, die Combination (3)  $\infty \bar{P} \infty . \infty \check{P} \infty . 0 P . P . 2 \bar{P} 2 . \infty P . \infty \check{P} 3$  mit der für ihn neuen Form  $\infty \check{P} 5$ , mit Winkeln von  $\infty \check{P} \infty : \infty \check{P} 5 = 153^{\circ}40'$  und  $\infty \check{P} 3 : \infty \check{P} 5 = 166^{\circ}42'$ .

Bragit.  
Tyrit.

Das von Forbes und Dahll (4) unter dem Namen Bragit angeführte Mineral von graubrauner Farbe, metallischem Glanz, im Bruche uneben, kleinsplitterig, von der Härte = 4,5 und dem spec. Gew. = 5,40 wurde von J. A. Michaelson (5) mit folgenden Resultaten analysirt :

Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	ZrO <sub>2</sub>	YO	X*)	UO	FeO	MnO	CaO	MgO	PbO	HO	Summe
48,10	1,45	32,71	7,43	4,95	1,37	0,11	1,82	0,39	0,09	1,08	99,45

\*) Oxyde des Cers.

- (1) Bezüglich der Identität von Tyrit und Fergusonit vgl. Jahresber. f. 1855, 963. — (2) Phil. Mag. [2] XXV, 41; Jahrb. Min. 1863, 594. — (3) In der von Schrauf (vgl. Jahresh. f. 1861, 1018) angenommenen Stellung. — (4) Vgl. Jahresber. f. 1855, 962, Anmerk. 3. — (5) Aus Oefvers. af k. Vet. Acad. Förhandl. 1862, 505 ff. in J. pr. Chem. XC, 108; Jahrb. Min. 1864, 286.

entsprechend der Formel :  $3 \text{RO}, \text{Nb}_2\text{O}_5$  und wahrscheinlich identisch mit Tyrit und Fergusonit.

Eine von J. J. Chydenius (1) ausgeführte Analyse <sup>Pyrochlor.</sup> des Pyrochlors von Brevig ergab :

$\left. \begin{smallmatrix} \text{Nb} \\ \text{Ti} \end{smallmatrix} \right\} \text{O}_2$	$\text{SnO}_2$	$\text{ThO}$	$\text{CeO}$	$\left. \begin{smallmatrix} \text{Ur} \\ \text{Fe} \end{smallmatrix} \right\} \text{O}$	$\text{CaO}$	$\text{NaO}$	$\text{HO}$	$\text{Fl}$	Summe
61,07	0,57	4,62	5,00	2,82	16,02	4,60	1,17	unbest.	95,87

Der nicht bestimmte, von Chydenius als Fluornatrium (zu 6,23 pC.  $\text{NaFl}$ ) berechnete Fluorgehalt des Pyrochlors entwickelt sich beim Erhitzen mit Schwefelsäure als Fluorwasserstoff.

F. A. Römer (2) beschreibt einen grossen, schwach <sup>Sulfate.</sup> <sup>Thenardit.</sup> glasglänzenden, hellbraunen und kantendurchscheinenden *Thenarditkrystall*, welcher von Buk in der Bolivischen Salpeterwüste lose gefunden wurde. Die Pyramide zeigte Kantenwinkel von  $122^\circ 20'$ ,  $74^\circ$  und  $136^\circ$ , Spaltbarkeit nach P, die Härte 2,5 bis 3. Nach Streng's Untersuchungen bestand dieser Krystall vom spec. Gew. = 2,55 aus :

Unlös. röthl.-brauner						Summe
$\text{NaO}$	$\text{KO}$	$\text{SO}_2$	$\text{Cl}$	Rückstand	$\text{HO}$	
41,52	0,46	54,31	0,01	3,39	0,60	100,29.

E. E. Schmid (3) bespricht das Vorkommen des <sup>Cölestin.</sup> Cölestins in drei Etagen der Thüringer Trias :

1) Der in den unteren Schichten des unteren Muschelkalkes bei Jena eingelagerte Cölestin zeigt in Drusenräumen Krystalle der Combination  $P. \check{P}3. \check{P}\infty. \bar{P}\infty. \infty \check{P}2. \infty \bar{P}\infty$ , deren Habitus theils durch Vorwalten von  $\check{P}\infty$  und  $\infty \bar{P}\infty$  kurz säulenförmig, theils durch  $\check{P}3$  spitz pyramidal bis nadelförmig ist. Die blafs- bis berliner- und indigblaue Farbe der faserigen Varietät steht in Beziehung zu ihrer Hauptspaltungsrichtung, welche gegen die Richtung der Fasern unter den verschiedensten Winkeln ge-

(1) In der S. 194 angef. Abhandl. — (2) Jahrb. Min. 1863, 566. — (3) Pogg. Ann. CXX, 637; Jahrb. Min. 1864, 242; Chem. Centr. 1864, 158.

**Cölestin.** neigt sein kann, und gleichzeitig zum Bitumengehalt des Minerals, welcher im Folgenden dem Glühverlust proportional angenommen worden ist. So zeigten

								pC.
dunkelblaue Varietäten	86°	Neigung der Spaltung gegen die Faserung.	Glühverlust.	0,47				
himmelblaue	67°	" " " " " "	"	0,42				
blaußblaue	46°	" " " " " "	"	0,30				

Alle gefärbten Krystalle, namentlich die dunkeln, zeigten unter Haidinger'scher Loupe einen ausgezeichneten Trichroismus.

2) Der Cölestin im Schaumkalke, dem obersten Gliede des unteren Muschelkalks am oberen Mühlthale bei Jena, kleidet Drusenräume (welche resorbirten Muschelschalen entsprechen) aus und ist von der Combination  $\infty \bar{P}\infty$ ,  $\infty \bar{P}2$ ,  $\bar{P}\infty$ ,  $\bar{P}\infty$ .

3) Der Cölestin der Lettenkohle im Salzsacht auf dem Johannisfelde bei Erfurt findet sich in noch mit Soole erfüllten Höhlungen eines cavernösen Dolomits in Begleitung von Braunspathrhomboëdern. Die Krystalle sind gewöhnlich roth, selten farblos und Combinationen von  $\bar{P}\infty$ ,  $\infty \bar{P}2$ ,  $\infty \bar{P}\infty$ ,  $\infty \bar{P}\infty$  und einem  $\infty \bar{P}m$ . Die Analyse ergab :

SO <sub>2</sub>	SrO	CaO	BaO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Summe
58,89	48,68	1,26	0,51	0,28	99,12.

**Bleivitriol.** In der an Bleivitriol vom Monte Ponì auf Sardinien beobachteten Combination  $\infty \bar{P}2$ .  $\bar{P}\infty$ .  $\infty \bar{P}\infty$ .  $0P$ .  $4\bar{P}2$ .  $2\bar{P}2$ .  $\bar{P}2$ .  $\frac{1}{2}P$ .  $P$ .  $\frac{1}{2}\bar{P}\infty$ .  $\bar{P}\infty$ .  $\frac{3}{2}\bar{P}3$  (in Mohs', Haidinger's und Naumann's Axenstellung) oder  $\frac{1}{2}\bar{P}\infty$ .  $\infty P$ .  $0P$ .  $\infty \bar{P}\infty$ .  $\frac{1}{2}\bar{P}2$ .  $\frac{1}{2}P$ .  $\bar{P}2$ .  $2\bar{P}2$ .  $P$ .  $2\bar{P}\infty$ .  $\bar{P}\infty$ .  $\frac{3}{2}\bar{P}2$  [in der Axenstellung von v. Lang (1)] erkannte Hessenberg (2) die Formen  $4\bar{P}2$  und  $\frac{1}{2}\bar{P}\infty$  für dieses

(1) Wien. Acad. Ber. XXXVI, 241 ff. — (2) Min. Notizen in Abhandl. der Senckenberg. naturforsch. Gesellsch. zu Frankfurt a. M. IV, Separatabdruck V, 81.

Mineral als neu.  $\frac{1}{2} \text{P} \infty : \infty \text{P} \infty = 111^{\circ} 11' 18''$ ;  $\frac{1}{2} \text{P} \infty : 0\text{P} = 158^{\circ} 48' 42''$ ;  $4\text{P} 2 : 0\text{P} = 103^{\circ} 59' 47''$ ;  $4\text{P} 2 : \infty \text{P} 2 = 166^{\circ} 0' 13''$ .

Howe's (1) Analyse des Magnesia-Alaunes (Pickeringits) von Iquique in Peru, wo er in Form feiner seiden-glänzender Nadeln oder faseriger Büschel im Schiefer vorkommt, ergab :

$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{MgO}$	$\text{SO}_3$	$\text{HO}$	Summe
11	4	86	46	97

mit Spuren von Kalk, Kupfer, Kobalt und unlöslicher Substanz, entsprechend der Formel



Ein graulich-weißer, an der Luft bläulich-grün und endlich rostfarben werdender Alunit vom Pic de Sancy (Mont Dore, Puy-de-Dôme), welcher von kleinen, mit Schwefelkohlenstoff aus dem gepulverten Mineral ausziehbaren Massen von Schwefel, stellenweise auch von Schwefelkies, durchsprengt ist, muscheligen Bruch und das spec. Gew. = 2,481 hat, ergab bei der Analyse von J. Gautier-Lacroze (3) folgende Resultate :

HO	S	KO	$\text{SO}_3$	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	$\text{Al}_2\text{O}_3$	X *)	Y **)	Summe
10	7,38	5,69	25,55	1,98	23,53	24,66	1,31	100.

\*) Kieseliger Rückstand. — \*\*) Verlust.

Hessenberg (4) beschreibt eine Combination von  $+ \text{R}^3 . + 4\text{R} . + \text{R} . + \text{R}^{4/3} . - \frac{1}{2} \text{R}^5 . - \frac{4}{7} \text{R}^5 . - \frac{1}{2} \text{R}^{10}$ , die Er an Kalkspathkrystallen von Matlock beobachtete, und in welcher die Existenz der Form  $+ \text{R}^{4/3}$  (5) con-

(1) Chem. News VII, 233; Chem. Soc. J. [2] I, 200; Chem. Centr. 1863, 941; Bull. soc. chim. VI, 29; J. pr. Chem. XCI, 63; Jahrb. Min. 1864, 477. — (2) Vgl. auch Rammelsberg, Mineralchemie, 287. — (3) Compt. rend. LVII, 362; Chem. Centr. 1864, 308; J. pr. Chem. XCI, 501. — (4) Min. Notizen in Abhandl. der Senckenberg. naturforsch. Gesellsch. zu Frankfurt a. M. IV, Separatabdruck V, 9. — (5) Zippe erwähnt (Wien. Acad. Ber. III, 188 u. 185; vgl. auch Jahresber. f. 1851, 817, Tabelle dazu, Scalenoëder Nr. 15) diese Form (nach Hessenberg aus Versehen mit dem Minuszeichen) als rauh und nicht ganz zuverlässig.



**Kalkspath.** statirt wird, die Skalenoëder  $+ \frac{4}{7} R^6$  und  $- \frac{1}{2} R^{10}$  für dieses Mineral jedoch neu sind. Für  $+ \frac{4}{7} R^6$  ist die kürzere, schärfere Polkante  $x = 112^\circ 58' 54''$ , die längere, stumpfere  $y = 136^\circ 48' 34''$ , die Mittelkante  $z = 133^\circ 53' 7''$  und für  $- \frac{1}{2} R^{10}$ ,  $x = 115^\circ 21' 21''$ ,  $y = 128^\circ 6' 57''$ ,  $z = 152^\circ 53' 12''$ .

An Kalkspathkrystallen von Andreasberg am Harz bestimmte Derselbe (1) die Combination:  $- \frac{4}{8} R. \infty R. - \frac{1}{2} R. 0 R. + R. + R^{\frac{1}{2}}. + R^{\frac{3}{2}}. + R^{\frac{5}{2}}. + \frac{5}{8} R^{\frac{7}{2}}. + 4 R.$  Das neue Skalenoëder  $+ R^{\frac{10}{2}}$  hat längere Polkanten  $x = 109^\circ 33' 29''$ , kürzere  $y = 133^\circ 31' 2''$  und Mittelkanten  $z = 152^\circ 29' 50''$ .

In den Zersetzungsproducten eines gegen Gneus abgrenzenden Basaltstockes bei Auerbach an der Bergstrasse, fand G. Tschermak (2) kugelige, innen hohle Kalkconcretionen, die, von gelblichweisser Farbe und durchscheinend, an der Luft unter Wasserverlust trübe werden und krystallinische Structur erkennen lassen. W. Jettel fand in der lufttrockenen Substanz:

CaO, CO <sub>2</sub>	MgO, CO <sub>2</sub>	FeO, CO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	HO	X *)	Summe
85,4	8,6	1,6	1,5	1,7	6,9	100,7.

\*) In Salzsäure unlöslicher Rückstand.

Der in Salzsäure unlösliche Rückstand X ergab:

SiO <sub>2</sub> *)	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeO	CaO	MgO	HO	Summe
28	41	7	5	2	9	8	100.

\*) Durch Kochen mit kohlens. Natron aus der Substanz als opalartige Kieselsäure ausziehbar.

**Zinkspath.** Schönichen (3) analysirte Zinkspath von den Gruben N. S. de las Nieves und S. Bernavé von der cantabrischen Küste in Spanien mit folgenden Resultaten:

ZnO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CO <sub>2</sub>	HO	Summe
67,00	4,80		28,20		100
64,64	0,70		34,66		100
65,34	2,26		32,40		100.

(1) Min. Notizen in Abhandl. der Senckenberg. naturforsch. Gesellsch. zu Frankfurt a. M. IV, Separatabdruck V, 10. — (2) Wien. Acad. Ber. XLVII (1. Abth.), 288; Jahrb. Min. 1864, 94. — (3) Ann. berg- u. hüttenm. Zeit. 1863, 164; Jahrb. Min. 1863, 724.

Unter dem Guano der China-Inseln liegt eine mehrere Zoll dicke, weisse, nach Ammoniak riechende Salzmasse, welche nach der Analyse von T. L. Phipson (1) hauptsächlich aus zweifach-kohlens. Ammoniak,  $\text{NH}_4\text{O}$ ,  $2\text{CO}_2$ ,  $\text{HO}$ , besteht. Er fand darin, neben Spuren von Magnesia, Chlor und Schwefelsäure :

Zweifach-  
kohlens.  
Ammoniak.

$\text{NH}_4\text{O}$	$\text{CO}_2$	$\text{HO}$	$\text{CaO}$	$\text{PO}_5$	Harns. Alkali	Summe
29,76	51,53	11,00	6,02	0,40	1,09	100,00.

V. von Lang (2) hat in Folge einer Mittheilung von Descloizeaux, daß der Lanthanit optisch zweiachsig sei und die optische Mittellinie normal zur Hauptspaltungsfläche stehe, Krystalle dieses Minerals, welche früher für quadratisch angesehen worden, nachgemessen. Er erkannte die Lanthanitkrystalle von Bethlehem, Pennsylvanien, als rhombische Combinationen von  $\infty P . P \infty \bar{P} \infty . 0 P$ , mit Neigungen von  $\infty P : \infty \bar{P} \infty = 136^\circ 23'$ ,  $\infty P : \infty P = 92^\circ 46'$ ,  $\infty P : P = 142^\circ 36'$ ,  $P : P$  in der Basis  $= 105^\circ 12'$ , in der makrodiagonalen Polkante  $= 109^\circ 46'$ , in der brachydiagonalen  $= 113^\circ 32'$ . Das Verhältniß der Makrodiagonale zur Brachydiagonale zur Hauptaxe findet sich daraus  $= 1 : 0,9528 : 0,9468$ .

Lanthanit.

V. von Lang (3) hat Malachitkrystalle von verschiedenen Fundorten, wie sie im britischen Museum vorhanden sind, krystallographisch und optisch genauer untersucht. Im Allgemeinen beobachtete Er daran die früher bekannten Flächen :  $\infty P . \infty P \infty . (\infty P \infty) . P \infty$  und die neuen :  $-\frac{1}{2} P \infty$ ,  $-\frac{1}{3} P \infty$ ,  $-\frac{1}{4} P \infty$ ,  $-\frac{1}{2} P . -(\frac{1}{2} P 2)$  und  $-(\frac{3}{4} P 3)$ , bezogen auf ein Axenkreuz, in welchem  $a$  (Klinodiagonale) :  $b$  :  $c$  (Hauptaxe)  $= 0,8173 : 1 : 0,4231$ , der schiefe Axenwinkel  $a : c = 88^\circ 30'$  und die Hauptspaltungsfläche  $P \infty$  ist. Gewöhnlich erscheinen die Krystalle in hemitropischen Zwillingen nach  $\infty P \infty$  und

Malachit.

(1) Chem. Soc. J. [2] I, 74; Chem. Centr. 1863, 895; J. pr. Chem. XCI, 190. — (2) Phil. Mag. [4] XXV, 48; Jahrb. Min. 1863, 592. — (3) Phil. Mag. [4] XXV, 432.

in der Richtung der Hauptaxe verlängert; so an Exemplaren von Wallaroo und Burra Burra in Süd-Australien, aus dem Siegenschen und von Joachimsthal. Ein anderer Krystallisationshabitus, welcher namentlich auf den australischen Malachitlagerstätten beobachtet wird, ist durch eine starke Verkürzung in der Richtung der Hauptaxe bedingt, wobei zwei Zwillinge sich nicht selten, wie auch bei den vorigen, in der Richtung dieser Axe durchdringen.

Borate  
und  
Nitrate.  
Boronatro-  
calcit.

Ueber das Vorkommen von Natronsalpeter und Boronatrocalcit in der Provinz Tarapacá im südlichen Peru hat H. Reck (1) ausgedehnte Nachrichten gegeben. — Ueber die Bildung des Hayesins (Boronatrocalcits) in dem nördlichen Theile der Atacamawüste und der Provinz Tarapacá in Peru hat D. Forbes (2) Seine Ansichten ausgesprochen.

Szajbelyit.

K. F. Peters (3) macht die Mittheilung, daß das von Ihm Szajbelyit (4) genannte, im feinkörnigen Kalkstein der Erzlagerstätten von Rézbánya vorkommende Mineral von A. Stromeyer analysirt worden sei. Der Kalkstein, in welchem das Mineral eingesprengt liegt, wurde mit schwacher Salpetersäure in der Kälte behandelt, wobei außer 16,6 pC. krystallinischen Rückstandes noch 14,8 pC. linsengroßer rundlicher Körner, die in durchfallendem Lichte gelblichen Farbenton zeigten, erhalten wurden. Das spec. Gew. der Nadeln war = 2,7, das der Körner = 3,0. Es enthielten A. die Nadeln, B. die Körner :

	BO <sub>2</sub>	MgO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	HO	Cl	Quarz	Kohle u.	MnO	Summe
A.	36,66 *)	52,49	1,66	6,99	0,49	0,20	Spur		98,49
B.	34,60	49,44	3,20	12,37	0,20	—	—		99,81.

\*) Als Borfluorkalium bestimmt.

- (1) Berg- u. hüttenm. Zeit. 1863, 149, 188, 207, 225. — (2) Phil. Mag. [4] XXV, 113. — (3) Wien. Acad. Ber. XLVII (1. Abth.), 347; Jahrb. Min. 1863, 833; Sill. Am. J. [2] XXXVII, 271; Ann. Ch. Pharm. CXXVI, 315; J. pr. Chem. XC, 188; Chem. Centr. 1864, 14; Bull. soc. chim. V, 610. — (4) Vgl. Jahresber. f. 1861, 1029.

DemgemäÙs entspricht, wenn man Eisenoxyd, Chlor, Quarz, Kohle und Manganoxydul als unwesentliche Beimengungen ansieht, die Zusammensetzung der Nadeln der Formel :  $5 \text{MgO}, 2 \text{BO}_3 + \frac{4}{3} \text{aq.}$ , und die der Körner :  $5 \text{MgO}, 2 \text{BO}_3 + \frac{8}{3} \text{aq.}$

Den nadelförmigen Theil des Szajbelyits hat auch E. v. Sommaruga (1) in Bunsen's Laboratorium untersucht und übereinstimmend mit Stromeyer's Analyse folgende Zusammensetzung gefunden :

$\text{BO}_3$ *)	MgO	$2 \text{Fe}_2\text{O}_3 + 3 \text{HO}$	$\text{SiO}_2$	Cl	HO	MnO, Kohle	Summe
87,88	53,25	1,78	0,81	0,51	6,77	Spur	100,00.

\*) Als entweichendes  $\text{BF}_3$  bestimmt.

G. Tschermak (2) hat an zersetzten Triphylinkry-<sup>Phosphate. Triphyllin.</sup> stallen von Rabenstein bei Zwiesel in Bayern Messungen mit dem Anlegegoniometer ausgeführt. Auch Er hält die Krystallform desselben für rhombisch und bestimmte daran die Flächen :  $0 \text{P}, \infty \check{\text{P}} \infty, \infty \text{P}, \infty \check{\text{P}} 2, \frac{1}{2} \bar{\text{P}} \infty, \bar{\text{P}} \infty, 2 \check{\text{P}} \infty, \frac{3}{2} \bar{\text{P}} \infty, 3 \check{\text{P}} \infty$ . Aus den Messungen berechnet Er das Verhältniß der Axen (c die Hauptaxe)  $a : b : c = 1 : 2,300 : 1,211$  und giebt die Neigungen von  $\infty \text{P} : \infty \text{P} = 133^\circ$ ,  $\infty \check{\text{P}} \infty : \infty \check{\text{P}} 2 = 131^\circ$ ,  $\infty \check{\text{P}} \infty : 3 \check{\text{P}} \infty = 149^\circ 6'$ ,  $0 \text{P} : 2 \check{\text{P}} \infty = 133^\circ 32'$ ,  $0 \text{P} : \bar{\text{P}} \infty = 129^\circ 33'$ .

Die drei Spaltungsrichtungen des Heterosits fand Tschermak nahe mit denen des Triphylins übereinstimmend, und hält mit J. N. Fuchs jenes Mineral für ein Zersetzungsproduct von diesem. Das spec. Gewicht des Triphylins fand Er an sorgfältig gereinigten Stücken zwischen 3,5 und 3,6, für blaue Stücke = 3,47.

Untersuchungen Descloizeaux's (3) am Amblygonit<sup>Amblygonit.</sup> von Penig in Sachsen und namentlich an dem von Hebron (Maine) (4) machen es wahrscheinlich, daß er dem triklinometrischen Systeme angehört. Der Amblygonit zeigt drei

(1) Wien. Acad. Ber. XLVIII (2. Abth.), 548. — (2) Wien. Acad. Ber. XLVII (1. Abth.), 282; Jahrb. Min. 1868, 828. — (3) Compt. rend. LVII, 857; Instit. 1868, 251. — (4) Vgl. Jahresber. f. 1862, 764.

deutliche und ungleichwerthige Spaltungsrichtungen, welche sich unter Winkeln von etwa  $185^{\circ}$ ,  $105^{\circ}$  und  $88^{\circ}30'$  schneiden. Die optischen Axen schliessen einen grossen Neigungswinkel mit einander ein; die Ebene dieser Axen steht normal auf der Spaltungsrichtung mittlerer Vollkommenheit, welche durch Glasglanz der Flächen ausgezeichnet ist, während die optische Mittellinie des spitzen Winkels parallel der Intersection dieser letzteren Fläche mit der perlmutterglänzenden Spaltungsfläche ist. Der Amblygonit ist optisch-negativ.

Allen fand bei Hebron einen zollgrossen Amblygonitkrystall, an welchem Brush (1) den triklinometrischen Charakter der Gestalt erkannt haben will.

Childrenit.

Die mit Amblygonit u. s. w. vorkommenden kleinen haarbraunen Krystalle (2) von Hebron (Maine) hat G. J. Brush (3) als Childrenit bestimmt. J. P. Cooke (4) erkannte die Identität der Krystallformen dieses Vorkommnisses mit dem von Tavistock in Devonshire. Jene unterscheiden sich von diesen wesentlich nur durch das Auftreten von  $OP$  und dadurch, dass sie in der Richtung der Brachydiagonalen prismatisch ausgebildet sind. Die Combination ist:  $OP \cdot P \cdot 2\bar{P}\infty \cdot \infty\bar{P}\infty$ .

Apatit.

Ueber das Vorkommen von Apatitkrystallen auf den Gängen von Przibram in Böhmen, welche von der Combination  $OP \cdot \infty P \cdot \frac{1}{2}P \cdot \infty P2 \cdot P$  und von der Zusammensetzung  $3(CaO, PO_5) + CaFl$  sein sollen, hat R. W. Helmhaecker (5) Mittheilungen gemacht.

Grüneisenstein.

Diesterweg (6) hat A. eine grüne, B. eine rothe Varietät des Grüneisensteins und C. das daraus hervor-

(1) Compt. rend. LVII, 360, Anmerk. 1. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1862, 764. — (3) Sill. Am. J. [2] XXXVI, 257; Jahrb. Min. 1864, 78; Chem. Centr. 1864, 255; J. pr. Chem. XCII, 383. — (4) Sill. Am. J. [2] XXXVI, 258. — (5) Lotos XIII, 40. — (6) Berg- u. hüttenm. Zeit. 1863, 257; Jahrb. Min. 1864, 76.

gehende gelbe Zersetzungsproduct vom Hollertzuge bei Siegen mit folgenden Ergebnissen analysirt :

	PO <sub>5</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeO	Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	HO	Summe
A.	27,71	62,02	0,25	—	10,90	100,88
B.	25,20	59,14	—	2,33	13,98	100,65
C.	6,25	80,03	—	—	14,06	100,34.

Er berechnet für die grüne Varietät die Formel :  $2\text{Fe}_2\text{O}_3, \text{PO}_5 + 3\text{HO}$ , für die rothe, nachdem der Mangangehalt als Pyrolusit in Abzug gebracht, die Formel  $2\text{Fe}_2\text{O}_3, \text{PO}_5 + 4,5\text{HO}$ , betrachtet das gelbe Zersetzungsproduct als  $2\text{Fe}_2\text{O}_3, \text{PO}_5 + 9(\text{Fe}_2\text{O}_3, 2\text{HO})$  und glaubt, daß das von Schnabel (1) untersuchte Mineral desselben Fundortes ein anderes sei.

Auf dem Gute San Lorenzo de la Ligua, Provinz Aconcagua, Chili, finden sich in einem zersetzten Feldspathgestein Gänge, welche mit einem blaß türkisblauen Minerale ausgefüllt sind. Dieses ist mit dem Nagel ritzbar, giebt beim Erhitzen Wasser aus und wird gelblich-grau. Domyko's (2) Analyse davon gab folgende Zusammensetzung :

CuO	FeO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	PO <sub>5</sub>	SiO <sub>2</sub>	HO	Summe
6,8	3,8	46,3	17,7	7,6	18,8	100,0.

Ein als „Westindisches Phosphat“ im Handel vorkommendes Zersetzungsproduct des Guanos, von weißer Farbe, enthält (neben Xanthin) nach Phipson (3) :

Org. Subst.	Wasser	mit 0,46 pC. N	8 CaO, PO <sub>5</sub>	CaO, CO <sub>2</sub>	CaO, SO <sub>3</sub>	Sand	Summe
	1,0	16,5	85,5	34,0	1,0	12,0	100,0.

Apfelgrüne, brachydiagonal vollkommen spaltbare Stücke einer auf Braunspath-, Speiskobalt-, Rothnickelkies- u. s. w. führenden Gängen der Sierra Cabrera in Spanien vorkommenden Nickelblüthe ergaben bei J. H. Ferber's (4) Analyse :

(1) Jahresber. f. 1849, 774. — (2) Nach D. Forbes' Mittheilungen in Phil. Mag. [4] XXV, 112. — (3) Chem. Soc. J. [2] I, 74; Chem. Centr. 1868, 895; J. pr. Chem. XCI, 190. — (4) Berg- u. hüttenm. Zeit. 1868, 306; Jahrb. Min. 1864, 288.

	AsO <sub>5</sub>	NiO	CoO	MgO	HO	Summe
1)	42,37	20,01	4,06	9,29	25,80	101,53
2)	—	20,18	4,19	—	—	—

entsprechend der Formel  $3\text{RO}, \text{AsO}_5 + 8\text{HO}$ .

Kobalt- und  
Nickel-  
arseniat.

D. Forbes (1) hat ein in faserig-krystallinischen, auf Trümmern in einem halbzersetzten Grünstein (welcher die Juraschichten der Wüste Atacama durchbricht, etwa 20 Leguas östlich vom Hafen von Flamenco) vorkommendes Mineral von graulich-weißer Farbe, von Seiden- bis Harz-  
glanz, der Härte = 2,5 und vom spec. Gew. = 3,086 analysirt und die Zusammensetzung :

AsO <sub>5</sub>	NiO	CoO	HO	Summe
44,05	19,71	9,24	26,98	99,98.

gefunden, entsprechend der Formel  $2(\text{NiO}, \text{CoO}), \text{AsO}_5 + 8\text{HO}$ .

Ein anderes, schwefelgelbes, in amorphen Krusten mit dem vorigen vorkommendes Arseniat ergab bei Desselben (2) Analyse :

AsO <sub>5</sub>	NiO	CoO	CuO	Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Summe
50,53	48,24	0,21	0,57	0,62	100,17

entsprechend der Formel :  $3\text{NiO}, \text{AsO}_5$  und mit einem von Bergemann (3) untersuchten Minerale von Johanngeorgenstadt identisch.

Hedyphan.

Grauweißer bis gelblicher, durchscheinender, stark fettig glänzender, im Bruche unebener Hedyphan von Långbanshytta, vom spec. Gew. = 5,46 und der Härte = 4 enthielt nach J. A. Michaelson's (4) Analyse :

Cl	PO <sub>5</sub>	AsO <sub>5</sub>	PbO	CaO
8,06	8,19	28,51	57,45	10,50.

Connellit.

Kleine Krystalle des mit Liroconit und Chalkophyllit auf einigen Gruben (Huel Unity, Huel Damsel) Cornwalls

(1) Phil. Mag. [4] XXV, 103; Jahrb. Min. 1868, 587. — (2) Eben-  
das. 104. — (3) Vgl. Jahresber. f. 1858, 727. — (4) Aus Oefvers. af  
k. Vet. Acad. Förhandl. 1862, 505 ff. in J. pr. Chem. XC, 108.

vorkommenden Connellits (1) beschrieb N. St. Maskelyne (2). Dieser erkannte ebenfalls daran hexagonale Combinationen, welche sich auffassen lassen als  $\infty P . P2$  und  $\infty P . \infty P2 . P2 . m P n$ , mit Winkeln von  $P2 : P2 = 132^{\circ}45'$ ,  $m P n : m P n$  in den mittleren Polkanten  $= 137^{\circ}10'$  und den normalen Polkanten  $= 163^{\circ}33'$ .

Steinsalz von Dieuze, wie es zerstoßen in den Handel gebracht wird, enthielt nach der Analyse von Scheurer-Kestner (3) :

Chloride.  
Steinsalz.

NaCl	CaSO <sub>4</sub>	CaCO <sub>3</sub>	Unlösliches	HO (hygrasc.)	Summe
98,12	2,73	0,62	2,09	1,46	100,02.

Das Unlösliche bestand wesentlich aus Thon.

Krug von Nidda (4) theilt mit, daß in den oberen Lagen des Staßfurter Steinsalzlagers, da, wo Magnesiasalze vorwalten, das Steinsalz in diesen als octaëdrische Individuen eingewachsen sei.

H. Girard (5) schlägt für das in den Abraumsalzen des Steinsalzlagers von Staßfurt vorkommende Chlor-

Sylvin.  
(Chlor-  
kalium.)

kalium (6) den Namen Hövelit (7) vor.  
Fr. Hessenberg (8) beschreibt eine grössere Anzahl von Combinationen des Flußspathes von Kongsberg aus der Krantz'schen Sammlung und beobachtete an grossen, wasserhellen und spiegelnden Krystallen :  $\infty O \infty$ ,  $\infty O . 3 O 3 . 11/3 O 11/3$  das neue Hexakisoctaëder  $10/3 O 5/2$  und ein  $m O m$  mit  $m > 3$ . Für das neue Hexakisoctaëder ist der Winkel der längsten Kanten  $= 172^{\circ}44'52''$ , der mittleren  $= 148^{\circ}52'14''$ , der kürzesten  $= 135^{\circ}23'52''$ . Das an diesen Krystallen vorkommende Gesetz der Zwillingsbildung drückt Hessenberg folgendermaßen aus: „Es sind Zwillinge,

Fluoride.  
Flußspath.

(1) Vgl. Dana, Syst. of Min., 4. Aufl., p. 375 aus Proc. Brit. Assoc. von 1847. — (2) Phil. Mag. [4] XXV, 39. — (3) Rép. chim. appliquée V, 108. — (4) Zeitschr. d. deutsch. geol. Gesellsch. XV, 241; Jahrb. Min. 1864, 80. — (5) Jahrb. Min. 1863, 568. — (6) Vgl. Jahresber. f. 1862, 766. — (7) Nach dem Berghauptmann Hoevel. — (8) Min. Notizen in Abhandl. d. Senckenberg. naturforsch. Gesellsch. zu Frankfurt a. M. IV, Separatabdruck V, 1; im Ausz. Jahrb. Min. 1863, 464.



deren Umdrehungsaxe die Normale auf einer Octaëderfläche, deren Zusammensetzungsebene aber diejenige Dodecaëderfläche ist, welche auf jener Octaëderfläche normal steht.“ — Ferner fand Hessenberg an dunkel-violetten Krystallen desselben Fundorts die Combination  $\infty O \infty \cdot \frac{11}{5} O \frac{11}{5}$  im Gleichgewicht. Auf Grund ihrer Aehnlichkeit mit gewissen Krystallen derselben Substanz von Zinnwald, Schlackenwald und Altenberg constatirte Hessenberg die Form  $\frac{11}{5} O \frac{11}{5}$ , die man bisher für 402 hielt, auch für diese, während das Hexakisoctaëder an Krystallen aus dem Schwarzwälder Münsterthal sich als 402 (1) erwies.

(Antozonit.) Schönbein (2) entwickelt Seine Ansichten über die Natur der Farbstoffe im Flussspath, besonders im Antozonit (3). Erinnernd an das Verhalten des neutralen Sauerstoffs gegen gewisse organische Verbindungen (Terpentinöl, Pyrogallussäure), auch gegen Phosphor, ist Er der Meinung, daß *organische Substanz*, welche in Flussspath absetzenden Gewässern aufgelöst war, oxydirt wurde, wobei, analog den Oxydationsproducten des Anilins, durch das entstehende Ozon verschiedene Pigmente gebildet wurden, während das gleichzeitig auftretende Aequivalent Antozon sich mit Wasser zu Wasserstoffsuperoxyd verband und in den Antozoniten mit eingeschlossen wurde. Durch irgend eine nicht gekannte Ursache habe sich später das Antozon vom Wasserstoffsuperoxyd getrennt und sei

(1) Hessenberg corrigirt (Min. Notizen in Abhandl. der Senckenberg. naturforsch. Gesellsch. zu Frankfurt a. M. IV, Separatabdruck V, 1, Anmerk.) die Angabe Levy's, daß am Kongsberger Flussspath in Combination mit  $\infty O \infty \cdot \infty O \cdot 3 O 3 \cdot 2 O$  das Hexakisoctaëder  $4 O \frac{16}{5}$  vorkäme, dahin, daß dieses Hexakisoctaëder wahrscheinlich  $= 4 O 2$  sei, weil jenes nicht auf den Kanten zwischen  $3 O 3$  und  $\infty O$  liege (vgl. Quenstedt, Mineralogie, 880; Dufrénoy II, 374). — (2) J. pr. Chem. LXXXIX, 7; Verhandl. d. naturforsch. Gesellsch. in Basel III, 408; Jahrb. Min. 1863, 716; Bull. soc. chim. V, 547. — (3) Vgl. Jahresher. f. 1861, 1084.

in den tiefvioletten Varietäten von Wölsendorf frei vorhanden.

Ueber die geognostischen Verhältnisse, unter welchen der tief violette antozonhaltige Flußspath im Wölsenberge bei Wölsendorf in der Oberpfalz vorkommt, hat G ü m b e l (1) Mittheilungen gemacht.

A. K n o p (2) erkannte in krusten- und reifartig auf <sup>Pachnolith.</sup> grönländischem Kryolith auftretenden Krystallen ein neues Mineral, welches Er „Pachnolith“ (von *πάχνη*, Reif) nennt. Diese serscheint entweder in großen rechtwinkelig parallelepipedischen Gestalten auf der Oberfläche von Absonderungen, oder in kleinen, stark glänzenden, farblosen und durchsichtigen Krystallen, welche durch Fortführung des Kryoliths entstandene zellige Hohlräume, meist in Parallelgruppen besetzen. Der Pachnolith wird leicht von Schwefelsäure unter Entwicklung von Fluorwasserstoff aufgeschlossen. Rasch erhitzt, entwickelt er mit Geräusch saure Dämpfe und weiße Nebel, die sich als Sublimat an den Wänden der Glasröhre ansetzen und dann nicht mehr verflüchtigt werden können; der Rückstand schmilzt leicht zum stark durchscheinenden Email. Das Sublimat löst sich nicht im Wasser, wohl aber in Salzsäure und die Lösung reagirt auf Thonerde. Langsam erhitzt entwickelt das Mineral neutral reagirende Wasserdämpfe. Gleichzeitig und unabhängig von K n o p's Untersuchungen hat G. v o m R a t h (3) dasselbe Mineral zum Gegenstand von Forschungen gemacht, welche bezüglich der direct gefundenen Resultate gut mit denen des Ersteren übereinstimmen. Der Pachnolith ergab :

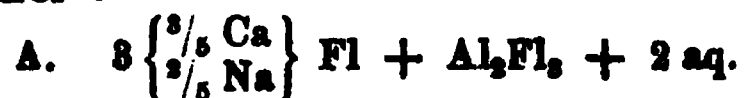
(1) Sitzungsber. d. k. bayr. Acad. d. Wissensch. 1863, I, 301; Jahrb. Min. 1863, 718. — (2) Ann. Ch. Pharm. CXXVII, 61; Jahrb. Min. 1863, 829; Chem. Centr. 1864, 110; Bull. soc. chim. VI, 139. — (3) Verhandl. d. naturhist. Vereins d. preufs. Rheinl. u. Westphalens XX, Sitzungsber. 140 u. 144; Jahrb. Min. 1863, 830; Pogg. Ann. CXIX, 261, Anmerk.

Pachnolith.

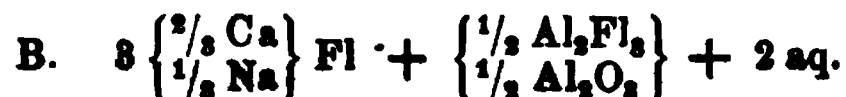
	A. Nach vom Rath		B. Nach Knop	
	a) Mittel der Analysen (1)	b) nach der Formel B. berechnet	a) Mittel der Analysen	b) nach der Formel A. berechnet
Al	18,20	6,64	18,14	12,29
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	—	12,48	—	—
Na	12,06	11,17	12,16	12,88
Ca	18,05	19,43	17,25	16,14
HO	9,36	8,75	9,60	8,07
Fl	—	41,58	50,79 *)	51,12
Summe		100,00	102,94	100,00.

\*) Nach Wöhler's Methode aus dem Gewichtsverlust von aus einem Kohlen-  
säureapparate entweichendem Fluorsilicium bestimmt.

Vom Rath behauptet, daß die von Knop auf-  
gestellte Formel :



die wahre Zusammensetzung des Pachnoliths nicht aus-  
drücke, sondern daß Seine Formel (in welcher die Hälfte  
des Aluminiumgehalts als hypothetisch vorhandene Thon-  
erde hineingerechnet worden) :



der Wahrheit mehr zu entsprechen scheine. (?)

Die kleinen Krystalle des Pachnoliths sind *rhombische*  
Combinations von  $\infty P.P.O P$  und (nach vom Rath)  
auch  $\frac{3}{2} P$ , mit Neigungen von

	nach vom Rath (1)	nach Knop
$\infty P : \infty P$ . . . . .	81°28'	81°24'
$P^*) : \infty P$ . . . . .	156°0'	154°10'
$P : P$ makrodiagonale Endkante .	92°28'	93°58'
„ „ brachydiagonale Endkante .	106°49'	108°8'
„ „ Mittelkante . . . . .	182°0'	128°20'
$\frac{3}{2} P : \frac{3}{2} P$ makrodiagonale Endkante	86°50'	—
„ „ brachydiagonale Endkante	102°33'	—
„ „ Mittelkante . . . . .	147°0'	—

\*) Die Neigungen der Pyramidenflächen waren wegen Streifung schwierig  
zu messen.

(1) Briefliche Mittheilung von vom Rath an A. Knop vom  
29. Juni 1868.

Beiträge zur Geschichte der Chemie und Geologie <sup>Organoida.</sup>  
des Bitumens und der bituminösen Schiefer giebt T. Sterry  
Hunt (1).

A. H. Church (2) theilt mit, daß im Tasmanian <sup>Dysodil.</sup>  
Court der Londoner internationalen Ausstellung ein Mine-  
ral unter dem Namen „Dysodil von den Ufern des Flus-  
ses Mersey, Nordseite von Tasmania“ ausgestellt gewesen  
sei, welches das Aussehen eines graubraunen Schiefers  
gehabt, leicht und mit widerlichem Geruche brennbar  
gewesen sei und bei der Analyse Kohlenstoff und Wasser-  
stoff 36,51, Wasser (Verlust bei 200°) 2,30 und Asche  
(vorzüglich Thonerdesilicat, Eisen, Kalkerde, Natron u. s. w.)  
61,19 ergeben habe. Unter der Loupe erscheint der brenn-  
bare Kohlenwasserstoff (in welchem  $H : O = 1 : 2$ ) in  
Gestalt flacher Ellipsoide von braungelber Farbe in dem  
Schiefer zerstreut, ist in Aether, Alkohol und Benzol un-  
löslich und bedarf zum Schmelzen einer hohen Temperatur. <sup>Albertit.</sup>

Wie Derselbe (3) mittheilt, befand sich unter dem  
Namen Albertit im New-Brunswick Court der Lon-  
doner Industrieausstellung eine schwarze, glänzende Sub-  
stanz, welche von Hilsborough, Albert County, N. B.,  
stammte und einer vorzüglichen Cannelkohle ähnlich war.  
Erhitzt schmilzt sie theilweise, giebt eine große Menge  
brennbares Gas ab und hinterläßt eine leichte voluminöse  
Kohle, von welcher 1,55 Grm. 0,001 Grm. Asche hinter-  
ließen. Bei trockener Destillation liefert der Albertit nur  
bei höherer Temperatur flüchtige Oele, die ohne unange-  
nehmen Geruch sind und auf Lampen mit weißem Lichte  
brennen.

Unter dem Namen Bathvillit beschreibt C. Greville <sup>Bathvillit.</sup>  
Williams (4) ein in den Kohlenschichten der Gegend

(1) Sill. Am. J. [2] XXXV, 157; Jahrb. Min. 1863, 851. —  
(2) J. pr. Chem. XC, 809 aus Chem. News VI, 182. — (3) J. pr. Chem.  
XC, 810 aus Chem. News VI, 182. — (4) Chem. News VII, 133; J. pr.  
Chem. XCII, 818.

von Bathville (angrenzend an den Torbanehilldistrict) brockenweise vorkommendes braunes und brüchiges Organoid von 1,010 spec. Gew. Beim Erhitzen schmilzt es nicht, giebt auch an Benzol nichts ab. Mässig verdünnte Salpetersäure hat keine Einwirkung darauf, aber concentrirte Schwefelsäure verkohlt es in der Wärme vollständig. Im Platintiegel erhitzt erzeugt es Fettgeruch, wobei die Gase mit rufsender Flamme brennen und eine rein weisse Asche hinterbleibt. Die Analyse ergab :

C	H	N, O, S u. s. w.	Asche	Summe
58,89	8,56	7,23	25,32	100,00

oder auf aschenfreie Substanz berechnet C 78,86, H 11,46. Die Differenz von 100 als Sauerstoff betrachtet, entspricht die Zusammensetzung der Formel :  $C_{30}H_{50}O_3$ .

**Kohlen.** Ueber das Verhältniß des Brennwerthes der fossilen Kohlen zu ihrem geologischen Alter hat K. v. Hauer (1) Untersuchungen angestellt.

**Anhang:** Breithaupt (2) bezeichnet ein von Ihm für neu gehaltenes, vom Berge Sforzella bei Predazzo stammendes, lebhaft glänzendes und Kalkerde, Kali und Natron enthaltendes Mineral vom spec. Gew. = 2,18 mit dem Namen Beustit.

**Pseudomorphosen und Aehnliches.** Wie wenig uns die Geologie über die Summe der, die anorganische Substanz unseres Planeten beherrschenden Bedingungen, deren Qualität und Quantität, in exacter Form Aufschluß geben kann; eben so wenig ist bis jetzt die Chemie befähigt, uns den vorhandenen chemischen und mineralogischen Bestand der Erdrinde als nothwendig geworden zu erklären. Die chemischen Reactionen verschiedener Körper aufeinander sind unter gewöhnlichen Verhältnissen durch kein sinnlich wahrnehmbares Merkmal an den aus jenen Reactionen hervorgegangenen neuen

(1) Jahrb. d. k. k. geol. Reichsanstalt XIII, 299 in Jahrb. Min. 1868, 727. — (2) Berg- u. hüttenm. Zeit. 1868, 74.

Körpern ausgedrückt, so daß von einem „Uebergange einer Verbindung in eine andere“ chemisch keine Rede sein kann. Verhältnismäßig selten werden in der Natur Erscheinungen angetroffen, welche uns zu der Ueberzeugung berechtigen, daß irgend eine chemische Verbindung oder auch ein Gemenge verschiedener derselben, aus einer anderen, an der Erhaltung der Krystallform erkennbaren, durch chemische Reactionen hervorgegangen ist. Deswegen aber ist auch das Vorkommen von Pseudomorphosen für die Geologie von hervorragender und anerkannter Wichtigkeit, wenngleich mit der Kenntniß der Zusammensetzung des ursprünglich vorhanden gewesenen Minerals und der des neu aus diesem entstandenen nur eine summarische, durch ein einfaches Subtractionsexempel erregte Vorstellung von den wirksam gewesenen chemischen Vorgängen gegeben zu werden pflegt. Auf Grund der besonders durch das Erscheinen des „Lehrbuchs der chemischen und physikalischen Geologie“ von G. Bischof (1847—1855, von welchem wir in diesem Jahre den ersten Band der zweiten, wesentlich umgearbeiteten Auflage begrüßen) erst allgemeiner, früher aber auch schon von Anderen, namentlich von R. Blum in Seinen „Pseudomorphosen des Mineralreichs, Stuttgart 1843, gewürdigten Erkenntniß von der Bedeutung der Pseudomorphosen für die Geologie, haben sich auch mit wachsender Zeit mehr Forscher mit dem Studium dieser Gebilde beschäftigt. Im Jahre 1847 erschien in Folge dessen ein erster, 1852 ein zweiter und in dem Jahre 1863 ein dritter Nachtrag zu dem Werke Blum's, aus welchem letzteren hier nur einige allgemeine Andeutungen gegeben werden können, da ein Auszug des darin enthaltenen Neuen die Grenzen dieses Berichtes überschreiten würde. Wie im letzten Decennium das Studium der Pseudomorphosen weniger an Tiefe, desto mehr aber an Breite gewonnen hat, so hat sich der Begriff von Pseudomorphose ins Unbestimmte ausgedehnt. Einerseits wird dieser Begriff sehr eng gefaßt,

**Allgemeines.** indem er nur auf solche Gebilde Anwendung findet, „bei denen sich eine ursprüngliche Substanz *chemisch* verändert hat;“ andererseits aber so weit, daß die Grenzen zwischen Pseudomorphosen und ursprünglichen Mineralien niedergerissen zu werden drohen. Letzteres z. B. da, wo Einschlüsse von gleichzeitig gebildeten Mineralien als aus einander hervorgegangen dargestellt werden, oder auch da, wo selbst nicht einmal zusammenhängende Ueberzüge von Krystallen auf einem unversehrten Individuum eines anderen Körpers als Umhüllungspseudomorphosen beschrieben werden. — Mag man nun aber auch den Begriff von Pseudomorphose in irgend welchem Umfange definiren, so ist es nach der dermaligen mangelhaften Kenntniß über die wirklichen Bildungsvorgänge der Pseudomorphosen, wie auch über die Principien, nach denen über die Echtheit concreter Fälle zu entscheiden ist, oft schwierig, wenn nicht unmöglich, Beweise für die pseudomorphe Natur mancher Vorkommnisse beizubringen. Deswegen rügt es Blum (3. Nachtr. S. 2) mit Recht, daß nicht selten in der Literatur manche Bildungen als Pseudomorphosen aufgeführt werden, ohne daß dem wissenschaftlichen Publikum, wenn auch nur durch eine genaue Beschreibung ihrer äußeren Eigenschaften, eine Bürgschaft für deren Echtheit geleistet würde. Im dem Mangel an tieferer chemischer und physikalischer Einsicht in die Bildungsvorgänge der Pseudomorphosen darf wohl das Scheitern jeglicher versuchten Classification dieser Gebilde zu suchen sein; als wichtiger Fortschritt auf dem Gebiete der Entwicklungsgeschichte derselben muß jedoch das in der neuesten Zeit mehr hervortretende Bestreben aufgefaßt werden, die aus genauer Naturbeobachtung gewonnenen Einsichten experimentell zu bewahrheiten.

---

Eine größere Zahl von Krystallen verschiedener Mineralspecies, die von anderen Mineralien bedeckt sind,

beschreibt Breithaupt (1) als Umhüllungspseudomorphosen.

Magnetkieskrystalle von der Combination  $\infty P . 0 P$ , vom Sauberge bei Ehrenfriedersdorf in Sachsen stammend, sind nach Breithaupt's (2) Mittheilungen in Brauneisenstein umgewandelt.

Pseudomorphosen nach Sulfuriden.  
Brauneisenstein nach Magnetkies.

Breithaupt (3) beschreibt in Tenorit umgewandelte hexaëdrische Rothkupfererzkrystalle aus den Kupfergruben des Lake Superior.

Pseudomorphosen nach Oxyden.  
Tenorit nach Rothkupferers.

In den Goldseifen des Kaufmanns Bakakin (Gegend des Flusses Sanarka) haben sich neuerlich, wie Kokscharow (4) mittheilt, mit Euklas Pseudomorphosen von Rutil nach Anatas gefunden. Die Krystalle sind von röthlichbrauner Farbe und stellen quadratische, dem regulären Octaëder genäherte Pyramiden (5) dar, innerhalb welcher die Rutilnadeln nach verschiedenen Richtungen gelagert sind.

Rutil nach Anatas.

G. Tschermak (6) beschreibt, wie auch Blum (7), eine Pseudomorphose von Chlorit (Helminth) nach Quarz. Bei den bekannten Quarzkrystallen aus dem Pfitschthale in Tyrol, welche theils auf Albit, theils auf Chlorit sitzen und mit Chlorit übermennt sind, ist theilweise Quarzsubstanz fortgeführt worden, während der Chlorit als ein brüchiges Aggregat die Quarzformen erhalten hat. Tschermak hält diese Bildungen für Umwandlungspseudomorphosen, welche durch doppelte Zersetzung, „nicht aber, wie Manche glauben, durch bloße Addition

Chlorit (Helminth) nach Quarz.

(1) Berg- u. hüttenm. Zeit. 1868, 105 ff., 117 ff. — (2) Ebendas. 117. — (3) Ebendas. 105. — (4) N. Petersb. Acad. Bull. VI, 414. — (5) Kokscharow knüpft daran die Bemerkung, daß diese Pseudomorphosen von denjenigen, welche mit den brasilianischen Diamanten vorkommen und als charakteristische Begleiter derselben den Namen Captivos (Sklaven) führen, nicht zu unterscheiden seien und daß demnach auch an der Sanarka Diamanten erwartet werden dürften. — (6) Wien. Acad. Ber. XLVII (2. Abth.), 449. — (7) Dritter Nachtrag z. d. Pseudomorph. des Mineralreichs 282.



der Bestandtheile<sup>a</sup> entstanden seien. Warum? fügt Er nicht hinzu.

Pseudomor-  
phosen nach  
Silicaten mit  
Basen  $\text{R}_2\text{O}_3$ .  
Diathen nach  
Andalusit.

G. Tschermak (1) beschreibt 2 bis 3 Zoll lange Säulen des Diathens, welche in der Richtung der längeren Diagonale von Andalusitprismen angeordnet sind.

Pseudomor-  
phosen nach  
Silicaten mit  
Basen  $\text{RO}$ .

Pseudomor-  
phosen nach  
Olivin.

Blum (2) beschreibt Pseudomorphosen nach Olivin, welche in einem serpentinarartigen Grünstein (?) in der Gegend von Hotzendorf bei Neutitschein in Mähren gefunden worden sind. Die Pseudomorphosen haben ein ähnliches Aussehen wie die Gesteinsmasse, worin sie sich finden, sind grünlichgrau in der grünen, und braun in der braunen Gesteinsvarietät. Die Analyse von Carius ergab für die Zusammensetzung der veränderten Krystalle folgende Zusammensetzung:

$\text{SiO}_2$	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	$\text{CaO}$	$\text{MgO}$	$\text{KO}$	$\text{NaO}$	$\text{CO}_2$	Summe
22,68	2,31	7,24	85,89	9,68	0,92	1,89	20,26	100,27.

Veränderte Olivinkrystalle aus dem Basalt von Ihringen am Kaiserstuhl im Breisgau analysirte auch Lewinstein (3) auf Blum's Veranlassung. Die Analyse ergab:

$\text{SiO}_2$	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{FeO}$	$\text{CaO}$	$\text{MgO}$	$\text{KO}$	$\text{NaO}$	$\text{HO}$	$\text{X}^*)$	Summe
42,28	8,46	14,89	0,91	8,22	1,56	1,18	27,55	22,58	100,00.

<sup>\*)</sup> Unlöslicher Rückstand.

Talkähnli-  
ches Mineral  
nach  
Pyroxen.

Ein talkähnliches Mineral von grünlich-schwarzer, an der Luft leberbrauner Farbe, dichtem, unebenem bis feinsplitterigem Bruche, von der Härte = 2 und dem spec. Gew. = 2,860—2,881, bildet nach Breithaupt (4) auf einem Fallbände zu Snarum in Norwegen Pseudomorphosen nach Pyroxen.

Quarz nach  
Apophyllit.

Tschermak (5) beschreibt auch Pseudomorphosen von Quarz nach Apophyllit, welche sich in Hohlräumen des Augitporphyrs im Fassathale finden.

(1) Wien. Acad. Ber. XLVII (2. Abth.), 451. — (2) Aus Blum's drittem Nachtrag zu den „Pseudomorph. d. Mineralreichs“ 281 in Jahrb. Min. 1863, 882. — (3) Aus Blum's drittem Nachtrag zu den „Pseudomorph. d. Mineralreichs“ 283. — (4) Berg- u. hüttenm. Zeit. 1863, 119. — (5) Wien. Acad. Ber. XLVII (2. Abth.), 455.

A. Knop (1) bestätigt die pseudomorphe Natur des sogenannten Albins und hält ihn für einen Apophyllit, welcher von Innen nach Aussen in kohlens. Kalk umgewandelt worden ist.

Kohlens.  
Kalk nach  
Apophyllit.

G. Tschermak (2) bemerkte an einem derben Stücke Rosenquarz von Rabenstein bei Zwiesel, dass es von Sprüngen durchzogen sei, die sich nach drei Richtungen (von denen zwei rechtwinkelig zu einander, während die dritte schiefwinkelig zu beiden) schneiden. Da die Winkel, unter denen diese Absonderungsflächen sich treffen, entfernt an diejenigen erinnern, unter welchen die beiden Hauptspaltungsflächen beim Orthoklas von der deutlicheren prismatischen Spaltungsfläche geschnitten werden, so steht Tschermak nicht an, das Ganze für eine Pseudomorphose von Quarz nach Orthoklas zu erklären.

Pseudomor-  
phosen nach  
Silicaten mit  
Basen  
 $2\text{O} + \text{R}_2\text{O}_3$   
Quarz nach  
Orthoklas.

A. Knop (3) theilt, anschliessend an Blum's (4) Beobachtungen über Umwandlung der verschiedenen Feldspathe in Epidot, die Seinigen über dieselbe Umwandlung des Oligoklases, welcher im Chloritschiefer von Harthaus bei Chemnitz in Sachsen eingesprengt vorkommt, mit.

Epidot nach  
Oligoklas.

Gegen die von Saemann und Pisani (5) geäusserte, zuerst von Blum (6) erhobene Ansicht, dass der Spreustein eine Pseudomorphose von Natrolith nach Nephelin sei, nach Dauber's (7) Messungen aber eine Pseudomorphose nach Feldspath, während nach Blum (8) Pseudomorphosen von Natrolith sowohl nach Nephelin als nach Feldspath im Zirkonsyenite Norwegens vorkommen, versucht Th. Scheerer (9) nochmals die von Ihm früher (10) dargelegten Hypothesen über die Natur des Spreusteins zur Geltung zu bringen.

Spreustein.

(1) Aus Blum's drittem Nachtrag zu den „Pseudomorph. d. Mineralreichs“ 41 in Jahrb. Min. 1863, 835. — (2) Wien. Acad. Ber. XLVII (2. Abth.), 451. — (3) Jahrb. Min. 1863, 808. — (4) Vgl. Jahresber. f. 1862, 771. — (5) Ebendas. 752, Anmerk. 3. — (6) Ebendas. 1852, 901. — (7) Ebendas. 1854, 873. — (8) Ebendas. 1858, 742. — (9) Pogg. Ann. CXIX, 145. — (10) Jahresber. f. 1858, 861.

Albit und  
Epidot nach  
Wernerit.

G. Tschermak (1) beschreibt die Pseudomorphosen von Albit und Epidot nach Wernerit von Arendal. Tschermak übersieht bereits vom chemischen Standpunkte aus den Vorgang der Epidotbildung nach den Arbeiten von Blum und Volger, geht aber nicht darauf ein, weil Er chemische Anschauungen auseinandersetzen müßte, welche Vielen minder geläufig seien.

Stilpnoeiderit  
nach  
Glimmer.

Derselbe (2) beschreibt auch ein unter dem Namen „Pinit aus dem Dauphiné“ in der van der Nüll'schen Sammlung vorgefundenes Gemenge von Eisenoxydhydrat mit einer glimmerartigen Substanz, welches von Stilpnoeiderit überzogen und durchdrungen ist, als Pseudomorphose nach Glimmer. Auch scheint Er zu glauben, daß das Auftreten von Eisenoxyd zwischen Glimmerblättchen eine beginnende Pseudomorphose anzeige.

Kalkspath  
nach  
Analcim.

Tschermak (3) glaubt ferner von einem Gemenge von Kalkspath, Eisenoxyd und einer zeolithischen Substanz, welches von der Form des Analcims ( $\infty O \infty . 2 O 2$ ) das erste Glied einer Gangausfüllung bei Itschina unweit Neutitschein in Mähren bildet und welches nach einer Analyse von Madelung besteht aus :

SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	CaO	CO <sub>2</sub>	HO	Summe
32,8	14,7	7,0	4,6	15,8	12,8	11,8	98,0

welche Zusammensetzung sich durch verdünnte Salzsäure zerlegen läßt A. in Unlösliches und B. in Lösliches :

	CO <sub>2</sub>	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO
A.	12,8	—	5,7	7,0	15,8	2,9
B.	—	32,8	9,0	—	Spur	1,7

daß es eine Pseudomorphose nach Analcim sei.

Pseudomorphosen nach  
Sulfaten.  
Schaumkalk.

E. E. Schmid (4) hält nach mikroskopischen Beobachtungen und qualitativ chemischen Untersuchungen eine weißse, blätterig-faserige, seidenglänzende Einlagerung im weichen Mergel des mittleren Muschelkalkes südöstlich von

(1) Wien. Acad. Ber. XLVII (2. Abth.), 449. — (2) Ebendas. 446. — (3) Ebendas. 453. — (4) Pogg. Ann. CXIX, 324.

Lengefeld in Thüringen für ein in kohlensauren Kalk umgewandeltes Gypslager.

Nach Breithaupt's (1) Mittheilungen finden sich auf kupfererzführenden Lagern im Kalkstein der Kargalinskischen Steppe (Gouv. Orenburg) Gypskrystalle, die theilweise in Malachit umgewandelt sind.

Malachit nach Gyps.

Arragonitkrystalle von Kolosoruk bei Bilin in Böhmen sind nach Breithaupt's (2) Beobachtungen in ein Aggregat von Dolomit (Tharandit) umgewandelt.

Pseudomorphosen nach Carbonaten.  
Dolomit nach Arragonit.

Nach G. Tschermak (3) sind die grünen und schwärzlich-grünen Triphylin-Pseudomorphosen von Rabenstein bei Bodenmais in Bayern wesentlich von *Grüneisenstein* gebildet, die dunkelbraunen und bläulichschwarzen dagegen besitzen ausser diesem noch einen mehr oder weniger grossen Gehalt an Manganoxyden, welche die dunkle Farbe bedingen. Ausgezeichnet durch den hohen Mangangehalt sind der Heterosit und die Triphylinpseudomorphosen von Norwich in Massachusetts.

Pseudomorphosen nach Phosphaten.  
Grüneisen-  
erz nach Triphylin.

Ueber das Vorkommen von Markasit als Vererzungsmittel von *Stigmaria ficoides* aus der Steinkohlenformation von Malowka, Gouv. Tula, Rußland, hat Göppert (4) Mittheilungen gemacht.

Vererzungsmittel.

(1) Berg- u. hüttenm. Zeit. 1863, 118. — (2) Ebendas. — (3) Wien. Acad. Ber. XLVII (2. Abth.), 449. — (4) Vierzigster Jahresber. d. Schles. Gesellsch. f. vaterl. Cultur 37; Jahrb. Min. 1864, 75.



# Chemische Geologie.

---

Allgemein-  
heit.

D. Brewster (1), Seine älteren und neueren Untersuchungen über die von Krystallen (Topas, Diamant, Beryll u. s. w.) eingeschlossenen, durch geringere Temperaturerhöhungen mehr und weniger expansibelen Flüssigkeiten, welche auf die Wände der einschliessenden Höhlungen einen im polarisirten Lichte nachweisbaren Druck ausüben, in Erinnerung bringend, sucht die Meinung von dem pyrogenen Ursprung jener Mineralien und der Gesteine, worin sie vorkommen, zu unterstützen.

Magnetismus  
von Bergen.

Reich (2) macht Mittheilungen über den Magnetismus des aus Magneteisenstein führenden Serpentin bestehenden Heidberges bei Zell im Fichtelgebirge.

Eindrücke in  
Geröllen.

Auch H. C. Sorby (3) hat die schon häufig (4) besprochene Erscheinung von Eindrücken in Geröllen zum Gegenstand eingehender Untersuchungen gemacht. Er beobachtete an zu mikroskopischen Untersuchungen geeigneten Dünnschliffen von derartigen Geröllen aus Nagelfluß

(1) Instit. 1863, 206 aus Transact. of Edinb. royal society XXIII, part 1; Phil. Mag. [4] XXV, 174. — (2) Berg- u. hüttenm. Zeit. 1863, 86; Jahrb. Min. 1864, 91. — (3) Jahrb. Min. 1863, 801. — (4) Vgl. Jahresber. f. 1850, 784; f. 1853, 882; f. 1854, 888; f. 1855, 992; f. 1857, 704; f. 1859, 827; f. 1861, 1044.

von St. Gallen, daß die, die Schichtung des Kalksteins anzeigenden Parallelstreifen durch die Eindrücke anderer Gerölle keine Aenderung ihrer Lage erfahren haben, daß ferner bisweilen von den Eindrücken aus das Gestein zerklüftet erscheint und daß die Oberfläche des Geröllabdruckes mit einer Schicht desselben bituminösen Körpers ausgekleidet ist, welchen man durch Auflösen des Kalksteins in verdünnter Salzsäure als schwarzen Rückstand erhält. Sorby schließt daraus, daß von einem früheren Zustande der Plasticität der Gerölle mit Eindrücken keine Rede sein könne, sondern daß diese Erscheinung sich durch Annahme von Umsetzung mechanischer Kraft in chemische Thätigkeit erklären lasse. Daß nur *gewisse* Gerölle Eindrücke erhalten, führt Er auf Structurverschiedenheiten dieser zurück.

Wie früher H. C. Sorby (1), so hat auch jetzt F. Zirkel (2) ähnliche mikroskopische Untersuchungen an Feinschliffen verschiedener Gesteine, namentlich des Granits angestellt, um aus Einschlüssen von Flüssigkeiten, Luftblasen und Krystallen in den Gesteinselementen zur Aufklärung der Structur und Entstehungsweise derselben Beiträge zu liefern.

Structur der  
Gesteine.

Ueber das Vorkommen von Mineralien in fossilen Brennstoffen hat sich H. Loretz (3) ausgesprochen.

Zusammen-  
vorkommen  
von Mineralien.

Ueber die Entstehungsfolge von Mineralien, welche in den Graniten von San Domingo in der Provinz Rio Janeiro, von Campo St. Anna in derselben Provinz, aus den Mourne mountains in der Grafschaft Down in Irland und im Dép. de l'Hérault vorkommen, hat G. Tschermak (4) Seine Ansichten geäußert.

(1) Vgl. Jahresber. f. 1861, 1046; f. 1868, 674. — (2) Pogg. Ann. CXIX, 288; Zusatz S. 644; Jahrb. d. k. k. geol. Reichsanstalt XIII, Sitzungsber. 8; Jahrb. Min. 1868, 615. — (3) Jahrb. Min. 1868, 654. — (4) Wien. Acad. Ber. XLVII (2. Abth.), 207; Jahrb. Min. 1868, 590.

Derselbe (1) theilt auch Beobachtungen über Einschlüsse von Serpentin in Feldspathkrystallen des Diabasporphyrs aus dem Rappodethal (?) im Harz, so wie über solche von Schwefelkies im Augit des Basaltes von Egregy im Petvärer-Gebirge bei Fünfkirchen und über solche von Kalkspath in Delessitkugeln des Zwickauer Melaphyrs mit.

Bildung von  
Mandel-  
steinen und  
Hohlräumen  
in Gestei-  
nen.

G. Tschermak (2) hat ferner Beobachtungen über verschiedenartige Bildungen von Mandelsteinen angestellt und Seine Ansichten über deren Bildung ausgesprochen, wie H. Heymann (3) über die Bildung von Blasenräumen in verschiedenen Gesteinen.

Metamorphi-  
smus und  
Aehnliches

Seine Ideen über den chemischen und mineralogischen Zusammenhang metamorphischer Gesteine hat T. Sterry Hunt (4) dargelegt.

Ueber Umwandlungen von Dolomit in Topfstein in der Nähe eines Amphibolittrappes auf der südwestlichen Seite des Raasdals-Fjelds, in der Nähe der Poststation Laurgaard in Gudbrandsdalen (mittl. Norwegen) hat sich Gurlt (5) ausgesprochen.

Ueber die Bedeutung des kohlensauren Kalkes für die Bildung fester Gesteine aus lockeren, sandigen Gesteinstrümmern, so wie über noch fortdauernde, durch kalkhaltige Gewässer eingeleitete geologische Vorgänge hat A. H. Church (6) Seine Beobachtungen mitgetheilt.

Ottmar Hahn (7) hat in Will's Laboratorium die in der Lindener Mark bei Gießen auftretenden devonischen Gesteine, besonders die Kalksteine und deren Umwandlungs-

(1) Wien. Acad. Ber. XLVI (2. Abth.) 498. — (2) Ebendas. XLVII, (2. Abth.), 102; Phil. Mag. [4] XXV, 491; Jahrb. Min. 1863, 846. — (3) Verhandl. d. naturhist. Vereins d. preuß. Rheinl. und Westphalens XX, Sitzungsber. 107; Jahrb. Min. 1864, 88. — (4) Sill. Am. J. [2] XXXVI, 214. — (5) Verhandl. d. naturhist. Vereins d. preuß. Rheinl. u. Westphalens XX, Sitzungsber. 126; Jahrb. Min. 1864, 79. — (6) Chem. Soc. J. [2] I, 80. — (7) Zeitschr. d. deutsch. geol. Gesellsch. XV, 249.

producte, so wie die Abhängigkeit des Auftretens gewisser Thone, der Mangan- und Eisenerze von der Gegenwart des Kalksteins einer chemisch-geologischen Untersuchung unterworfen. Die sehr dichten hell-grau-blauen Kalksteine (A.) widerstehen den Einwirkungen der Atmosphären. Wo jene jedoch poröser werden, bemerkt man feine Röhren, von denen aus die Dolomitbildung innerhalb des Kalksteins radial fortschreitet und endlich ganze Lagen des letzteren in krystallinisch-körnigen Dolomit (B.) umwandelt. Dieser Dolomit ist von hell gelbbrauner bis tief dunkelbrauner Farbe von beigemengten höheren Oxyden des Eisens und Mangans. Auf der Oberfläche der Gesteine ist nach den Dichtigkeitsgraden der Kalksteine das Relief des Dolomits unregelmäßig und stark gegliedert und hier der Dolomit zu einem lockeren Aggregat von Dolomitrhomboëdern aufgelöst. Diese sind stellenweise in Manganerze umgewandelt und von einer Thondecke (C.) überlagert, welche verschiedenfarbig, weiß, vorwaltend durch Eisenoxyde gelb, roth, braun und durch Manganoxyde schwarz gefärbt ist. Diese Thonlage, welche als Residuum von der Auflösung der Kalksteine durch Gewässer betrachtet wird, enthält knollenförmige Concretionen von Manganerzen und Eisensteinen. Die unregelmäßige Oberfläche des Dolomiterrains wird durch hinzugeschwemmte sand- und geröllreiche Tertiärthone geebnet.

A. *Kalksteine*. 1) Dunkler, sehr dichter Kalkstein; 2) heller, weniger dichter Kalkstein.—B. *Dolomite*. 1) Fester, gelbgrauer; 2) dunkelbrauner, stark zerfressener; 3) schwarzer, fast zerfallener.—C. *Thone*. 1) Weißer, sehr plastischer Thon, beim Schlämmen keinen Sand hinterlassend; 2) durch Auflösen des Kalksteins in Salzsäure gewonnener, thoniger Rückstand, gegläht; 3) schwarzer, beim Schlämmen wenig Sand hinterlassender Thon, aus welchem die Manganerzstücke vor der Analyse durch Auslesen entfernt worden; 4) sandiger, rother Thon.

Metamorphi-  
smus und  
Aehnliches.



		$\text{CaOCO}_2$	$\text{MgOCO}_2$	$\text{MnOCO}_2$	$\text{FeOCO}_2$	$\text{MgO}_2$	$\text{MnO}_2$	$\text{Fe}_2\text{O}_2$	Thon	$\text{PO}_2$	X <sup>1)</sup>	Summe
A.	1.	98,283	0,256	0,098	0,096	—	—	—	0,150	0,007	0,066	98,841
	2.	98,080	0,352	0,168	0,201	—	—	—	0,486	Spur	—	99,207
B.	1.	56,882	40,213	1,886	—	—	—	—	0,087	—	$\text{Al}_2\text{O}_3$ 0,101	98,963 <sup>1)</sup>
	2.	50,004	36,984	2,056	—	0,806	2,692	2,489	4,218	—	1,203	100,851
	3.	88,769	25,657	Spur	—	2,914	10,656	5,579	12,687	—	1,782	97,994

<sup>1)</sup> Bitumen. <sup>2)</sup> Nebst 0,794 FeO.

		Sand	$\text{SiO}_2$	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	$\text{Mn}_2\text{O}_3$	$\text{K}_2\text{O}, \text{Na}_2\text{O}$	$\text{CaO}$	$\text{BaO}$	$\text{MgO}$	$\text{SO}_2$	HO	Summe
C.	1.	0,481	54,360	36,780	0,065	—	0,003	0,022	—	—	—	6,977	98,688
	2.	1,584	60,622	32,559	0,052	—	—	1,505	0,78	—	2,248	—	98,588
	3.	1,095	22,653	14,788	18,525	32,811	0,277	0,127	—	0,080	—	9,594	99,400
	4.	20,679	30,792	16,119	22,012	0,227	0,058	—	—	—	—	8,814	98,696

Metamorphis-  
mus und  
Aechliches.

Efflorescenzen aus senkrechten Wänden des Thones bestanden aus salpeters. Magnesia, Kalk und Kali, Spuren von schwefels. Salzen und Chlormetallen.

Um die Erscheinung zu erklären, daß die Manganerze dem Dolomit unmittelbar aufgelagert sind, oder sich (isolirte Dolomitabsonderungsformen verdrängend) in mehr oder minder massigen Concretionen in den unteren Thonlagen finden, stellte Hahn vergleichende Versuche über die relative Oxydationsfähigkeit der Carbonate des Eisen- und Manganoxyduls an; von der Ansicht ausgehend, daß Eisen- und Manganverbindungen im Zustande des Bicarbonates wanderungsfähig seien, während sie durch höhere Oxydation zu Oxyden und Superoxyden unlöslich gemacht und zum Absatz gebracht werden. In der That finden sich isomorphe Mischungen der rhomboëdrischen Carbonate nicht selten den Kalkstein gangförmig durchsetzend oder durchtrümernd. Ein so vorkommender Spatheisenstein, welchen Hahn für eine Pseudomorphose nach Kalkspath hielt, der im Innern theilweise noch Kalkspath führte, ergab nach möglichster Entfernung des letzteren:

$\text{FeO}, \text{CO}_2$	$\text{MnO}, \text{CO}_2$	$\text{CaO}, \text{CO}_2$	$\text{MgO}, \text{CO}_2$	Thon	Summe
29,158	8,424	66,560	0,268	0,328	99,728

mit Spuren von höheren Oxyden des Eisens und Mangans.

Je fünf Glasröhren von gleichen Dimensionen wurden mit der Lösung abgewogener Mengen *schwefels. Mangan-oxyduls* und *schwefels. Eisenoxydul-Ammoniaks* gefüllt und

in der Siedehitze mit kohlens. Ammoniak gefällt; die über dem abgesetzten Niederschlage von kohlensaurem Eisen- und Manganoxydul stehende Flüssigkeit wurde mit der Pipette abgehoben und dann die Carbonate mehrmals mit heißem destillirtem Wasser ausgewaschen. Die Niederschläge wurden, von einer 4 bis 6 Linien hohen Wasserschicht bedeckt, sechs Tage an der Luft stehen gelassen, und von diesem Zeitpunkte an nach je 48 Stunden je ein Eisen- und ein Manganniederschlag auf seinen Gehalt an höheren Oxyden geprüft (1).

Es fanden sich oxydirt :

nach	6 Tagen	24,1 pC.	vom FeO, CO <sub>2</sub>	und	Spuren vom MnO, CO <sub>2</sub>
"	8	32,8	"	"	"
"	10	80,9	"	"	"
"	12	86,0	"	"	0,18 pC.
"	14	51,8	"	"	unwägbar Mengen

Um die Oxydation des kohlens. Manganoxyduls bemerkbarer zu machen, stellte Hahn eine zweite Versuchsreihe in der Weise an, daß Er bekannte Gewichtsmengen von kohlens. Eisen- und Manganoxydul mit größeren Mengen kohlens. Kalkes fällte, die gemischten Niederschläge in gleich großen Trichtern auf gleich großen Filtern sammelte und unter öfterem Befeuchten 6 Tage der Oxydation unter dem Einfluß des porösen Pulvers von kohlens. Kalk überließ. Das Verhältniß des Kalkcarbonats zu dem des Eisens und Mangans war ungefähr = 100 : 1. Es fand sich oxydirt : von kohlens. Eisenoxydul *Alles*, von kohlens. Manganoxydul 3,5 pC.

Um über die Oxydationsstufen der Manganerze Aufschluß zu erhalten, analysirte Hahn drei Proben. A. sehr hartes Manganerz aus dem schwarzen Thon. B. feinkörniges aus einem Lager. C. strahliges, unmittelbar auf Dolomit lagerndes. Diese enthielten :

(1) Das kohlens. Eisenoxydul wurde in HCl gelöst und mit Chalmäleon titirt, das kohlens. Manganoxydul mit sehr verdünnter Salpetersäure behandelt, wobei die höheren Oxyde ungelöst zurückblieben.

Metamorphie-  
mus und  
Aehnliches.

	A.	B.	C.
MnO <sub>2</sub>	49,269	65,731	76,814
Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	8,515	12,195	4,953

Außer diesen Manganerzen, welche aus Gemengen von Pyrolusit und Manganit zu bestehen scheinen, findet sich Psilomelan stellenweise in grosser Menge. In diesem wies Hahn qualitativ: Thon, Kupfer, Kobalt, Nickel, Eisen, Mangan, Kalk, Baryt, Strontian, Magnesia, Kali, Natron und 0,015 pC. schwefels. Baryt nach.

Carl Huber (1) hat sich in Will's Laboratorium damit beschäftigt, in demselben Terrain, welches Hahn untersuchte, besonders in dem Kalkstein und dessen Umwandlungsproducten, spurenweise vorkommende, charakteristische Beimengungen meist qualitativ nachzuweisen. Der *devonische Kalkstein* der Lindener Mark bei Gießen hinterliess beim Auflösen in Salzsäure einen schwarzen, theilweise flockigen Rückstand, welcher beim Erhitzen grösstentheils verbrennt und eine weisse Asche hinterlässt. Letztere enthielt Schwefelsäure, Kieselsäure, Kalk und etwas Baryt. In der Lösung waren neben Kalk, Eisenoxyd, Eisenoxydul und Mangan noch Spuren von Strontian, Magnesia, Kali, Natron und Lithion nachzuweisen; von Säuren, Schwefelsäure, Phosphorsäure, Kieselsäure und Spuren von Chlor und Fluor. Der *dolomitische Kalkstein* enthielt in seinen braunen Varietäten Mangan und Eisen in Form höherer Oxyde; diese fehlten in den reinweissen Varietäten bis auf geringe Spuren. Auch Strontian war nur in geringen Spuren vorhanden, während Schwefelsäure und Kieselsäure nicht darin nachgewiesen werden konnten. Der *Psilomelan* gab mit destillirtem Wasser einen Auszug, welcher außer organischen Substanzen nur Natron an Phosphorsäure, Schwefelsäure, Salpetersäure und Chlor gebunden enthielt. Die salzs. Lösung des Psilomelans liess neben Eisen und Mangan

(1) Ann. Ch. Pharm. CXXX, 365.

noch Kupfer, Thonerde, Kobalt, Nickel, Zink, Baryt, Strontian, Kalk, Magnesia, Kali, Natron und Lithion erkennen. Der unlösliche Rückstand enthielt scharfkantige Bruchstücke von Quarz, welche mit einer thonigen Masse gemengt waren, die nach dem Aufschliessen mit kohlens. Natronkali ausser Kieselsäure und Thonerde noch Eisenoxyd, Eisenoxydul und grosse Mengen von Magnesia ergab. Titansäure war nicht darin zu entdecken. Mit grosser Deutlichkeit konnte Huber in dem Psilomelan einen Gehalt an Vanadinsäure nachweisen. Eine Psilomelanprobe von der Grube Krackau bei Katzenellenbogen in Nassau, lieferte ihm 0,0008 pC.; der Pyrolusit (mit 78 pC. Superoxyd) aus der Lindener Mark 0,0025 pC. Vanadinsäure. Der *ziegelrothe*, die Manganerzlagertstätten unmittelbar bedeckende *Thon* ergab im wässerigen Auszug organische Substanzen, etwas Magnesia, Natron und Lithion (aber kein Kali), gebunden an Phosphorsäure und Spuren von Chlor. In der salzs. Lösung war ausser Thonerde, Eisenoxyd und -Oxydul, Spuren von Mangan, Kalk, etwas Magnesia, Kali, Natron und verhältnissmässig bedeutende Quantitäten von Lithion enthalten; von Säuren nur Kieselsäure und Phosphorsäure. Der unlösliche Rückstand führte neben Erden und Alkalien noch *Titansäure*, welche in einer Probe 2,063 pC. vom Gewichte des bei 100° getrockneten Thones betrug. Auch *Vanadinsäure* (1) war in verhältnissmässig ziemlich grosser Menge im Thon enthalten. Dasselbe Resultat wurde auch im Wesentlichen bei der Untersuchung des fleischrothen Thones erhalten. *Weisse*,

Metamorphisches und Aehnliches.

(1) Phipson (Chem. News VII, 210; Jahrb. Min. 1864, 363) fand auch in verschiedenen Thonen und anderen Mineralien mehr oder weniger grosse Mengen von Vanadinsäure; so im Londonthon 0,023 und 0,056 pC.; in einem Thon des Gault von Sussex 0,06 und 0,07 pC.; in einem weissen Thon aus Belgien 0,08 pC.; in einem Bohnerz aus Sachsen (bezüglich dieses vgl. bei Bohnerz); in einem Brauneisenstein aus Sachsen 0,08 und in Eisenschlacken durchschnittlich 0,87 pC. Vanadinsäure (vgl. auch S. 219).

auf den Wänden des ziegelrothen Thons entstehende Efflorescenzen ergaben beim Ausziehen mit Wasser einen Rückstand von Gypskryställchen und eine neutral reagirende Lösung von Kalk, viel Magnesia, Natron, Lithion, Spuren von Ammoniak, aber kein Kali. Von Säuren waren darin Schwefelsäure, Spuren von Phosphorsäure, ziemlich viel Chlor und in nicht unbeträchtlicher Menge Salpetersäure.

Gesteins-  
unter-  
suchungen.  
Allgemeines.

A. Boué (1) giebt einen historischen Ueberblick über die Entwicklung der Methoden der mikroskopischen Untersuchung zerriebener, geschliffener und geätzter Gesteine.

Sartorius von Waltershausen (2) entwickelt, auf die Bemerkungen von J. Roth (3) über des Ersteren Berechnungsmethoden bezüglich des mineralogischen Bestandes krystallinischer Gesteine, die Grundlagen und die Idealität Seines Standpunktes, gegenüber dem von Roth.

Kohlensäure  
und Wasser  
in plutoni-  
schen Gestei-  
nen.

Mohr (4) hat eine Reihe möglichst dichter plutonischer Gesteinsvarietäten des Nahethals auf einen Gehalt an kohlens. Salzen und Wasser geprüft. Fünf Gramme des feingepulverten Gesteins wurden mit Salzsäure zersetzt, die Kohlensäure wurde durch Barytwasser geleitet und als BaO, CO<sub>2</sub> gewogen. So enthielt :

	CO <sub>2</sub>	HO
1. Diorit von St. Wendel (Pflasterstein von Paris)	2,98	4,196 pC.
2. Diorit vom Traubertsberg bei Bliesen . . .	0,74	2,182 „
3. Diorit von Nosenbach bei Fischbach . . .	2,180	3,917 „
4. Diorit von Kaisersweiler . . . . .	Spur	3,8 „
5. Porphyrtartiges Gestein von Heidenberg bei Landstuhl . . . . .	0,00	2,4 „
6. Fester Melaphyr von Kirn . . . . .	1,479	1,94 „

(1) Wien. Acad. Ber. XLVII (2. Abth.), 457. — (2) Zeitschr. d. deutsch. geol. Gesellsch. XV, 218. — (3) Vgl. Jahresber. f. 1862, 777. — (4) Verhandl. d. naturhist. Vereins d. preuß. Rheinl. u. Westphalens XX, Correspondenzblatt Nr. 2, S. 61.

	C
7. Dichter Melaphyr von Oberkirchen. St. Wendel	0,
8. Diorit-Melaphyr von Stakfels bei Oberstein	. 9,
9. Desgl. von Gatesberg bei St. Wendel	. . . 0,
10. Porphy von Reitscheid bei St. Wendel	. . 2,
11. Porphy von Nohfelden an der Nahe	. . . 8,

Ein frischer, hellrothbrauner, fleischroth Porphy mit Einsprenglingen von Orthokl Quarz in der dichten Grundmasse, von der Sulzbach im badischen Schwarzwalde, ergab b analyse von N e f s l e r (1) :

SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	KO	NaO
75,09	16,89	0,91	0,52	0,09	4,97	0,66

Ein stark verwitterter, fast rein weißer Antogast im badischen Schwarzwalde erg selben (2) Analyse :

SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	CaO	KO	NaO
75,73	15,33	1,68	0,30	0,00	3,60	0,23

\*) mit org. Subst.

G. A. Björklund (3) analysirte gel Untersuchung des Wassers (4) von Monrepo aus welchem die Quelle entspringt, und zwei fallenen, feinkörnigen mit rothem Feldspath, s Quarz und wenig Glimmer und Turmalin. waren von verschiedenen Stellen genommen analysirt. B. Dieselbe Varietät des Granits, fallenen Zustande.

	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	CaO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	KO	NaO	Cl	P
A.	78,4	7,1	0,5	Spur	1,2	6,1	6,7		Sp
B.	74,0	13,1	0,5	1,0	1,8	3,4	6,1		Sp

Nach den Analysen N e f s l e r's (5) sind A Ganggranit aus dem Chausséesteinbruch vo

(1) Aus F. Sandberger's geol. Untersuch. d. S. Beiträge zur Statistik d. inneren Verwaltung des Gro 1863, 32. — (2) Ebendas. 16. — (3) Pharm. Zeitsch 494. — (4) Vgl. bei diesem. — (5) Aus F. Sandberge p. Sect. Oppenau in Beitr. zur Statistik d. inneren Verw. Baden 1863, XVI, 28, 31 u. 33.

**Granit.** B. an grossen Orthoklaskrystallen reicher porphyrartiger Granit von Lautenbach (Steinbruch an der Stralse nach Oppenau) und C. lichtgrauer Granit aus dem Bruche im Dorfe Schapbach (Schwarzwald) folgenderweise zusammengesetzt :

	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	KO	NaO	BaO	HO · PO <sub>2</sub>	Summe	
A.	72,21	17,95	1,53	0,48	0,34	3,81	3,53	Spur	0,45	—	100,90
B.	71,42	15,10	4,33	2,18	0,55	4,16	1,82	—	0,57	0,09	100,22
C.	67,09	18,00	3,43	1,57	1,64	5,34	2,21	Spur	0,66	—	99,99.

C. Röt h e (1) hat A. einen frisches aussehenden rosenrothen Granit vom Albuch, B. ein grünes granitartiges nicht mehr frisches Gestein ebendaher und C. einen braunen verwitterten Granit von der Marienhöhe, alle drei Gebirgsarten aus dem Ries stammend, analysirt :

	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	KO	NaO	HO	Summe
A.	74,077	15,489	1,994	0,648	4,576	3,216	—	100,000
B.	62,313	17,567	4,086	5,333	3,915	5,660	1,126	100,000
C.	70,739	15,677	2,692	3,788	1,865	2,311	2,879	100.000.

**Minette.** Einer umfassenden Abhandlung von H. Pauly (2) : „über Minette und Glimmer-Porphyrte, vorzüglich im Odenwald,“ welche die Darlegung der Verbreitung dieser Gebirgsarten, wie deren Charakterisirung wesentlich zum Zweck hat, entnehmen wir folgende Analysen. A. Minette von Hemsbach, frisch, röthlichgrau, ohne grünliche Substanz. B. frische, dunkelgraue Minette mit vielen grossen, dunkel gefärbten Glimmerblättern; aus dem Kern von faust- bis kopfgrossen Ellipsoiden aus dem grossen Steinbruch bei der Fuchsmühle im Weschnitzthale bei Weinheim. C. Sehr zersetztes Gestein aus einem alten, kleineren Steinbruch desselben Fundorts.

A und C. wurden von Pauly, B. von W. Benecke im Bunsen'schen Laboratorium analysirt :

	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeO	CaO	MgO	KO	NaO	CO <sub>2</sub>	HO	Summe
A.	55,76	15,87	0,19	7,87	6,23	5,44	4,01	2,10	2,03	1,68	101,18
B.	47,99	16,28	0,96	5,24	6,70	6,85	10,22	1,54	4,27 †)		100,00
C.	46,37	*)	*)	*)	*)	*)	5,44	1,55	8,39	3,69	—

†) Differenz. — \*) Nicht bestimmt.

(1) Jahrb. Min. 1863, 169. — (2) Ebendas. 257 u. 418.

Melaphyr vom Monte Mulatto bei Predazzo in Tyrol, vom spec. Gew. = 2,878, ergab bei G. vom Rath's (1) Analyse :

SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeO	CaO	MgO	KO	NaO	HO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
51,25	14,00	10,69	7,97	3,81	3,54	2,44	1,07	4,69.

Melaphyr.

E. E. Schmid (2) macht Mittheilungen über einen schwarzen Melaphyr von den Mombächler Höfen zwischen Baumholder und Grumbach in der Rheinpfalz. Das dunkelschwarze, leicht zersprengbare Gestein vom spec. Gew. = 2,580 bis 2,646 hat eine pechsteinähnliche Grundmasse mit eingesprengten Körnern eines dem Olivin ähnlichen Minerals (3); die schwach fettglänzende, undurchsichtige Grundmasse ist von etwas geringerer Härte als Feldspath und schmilzt vor dem Löthrobre zu einem schmutzigen, trüben Glase. Zeidler fand bei der Analyse des Gesteins : A. durch Salzsäure Aufschliefsbares 15,64 pC. B. durch Salzsäure nicht Aufschliefsbares 84,36 pC., C. das ganze Gestein, folgendermaßen zusammengesetzt :

	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeO	CaO	MgO	KO	NaO	HO	Summe
A.	40,292	8,351	15,600	22,703	8,736	2,505	1,252	0,835	—	100,801
B.	57,501	23,852	—	7,522	3,566	0,582	0,504	8,893	—	99,947
C.	54,615	21,255	—	12,328	4,882	0,882	0,621	5,111	2,300	101,494

Kohlensäure und Titansäure waren nicht nachweisbar. Bezüglich der Deutung dieser Analysen muß auf die Abhandlung verwiesen werden.

G. vom Rath (4) analysirte auch die Noseanphonolithe der Umgebung von Rieden in der Eifel. A. Eine durchaus frische Abänderung, die in einzelnen Blöcken südlich von Rieden angetroffen wird. Das plattenförmig sich absondernde, dunkel bräunlichgrüne Gestein läßt nur

Nosean-  
phonolith.

(1) Verhandl. d. naturhist. Vereins d. preuss. Rheinl. u. Westphalens XX, 27. — (2) Pogg. Ann. CXIX, 138; Jahrb. Min. 1863, 840; Chem. Centr. 1863, 683. — (3) Vgl. diesen Jahresber. bei Labradorit 810. — (4) Zeitschr. d. deutsch. geol. Gesellsch. XVI, 102; vgl. auch bezüglich A. Verhandl. d. naturhist. Vereins d. preuss. Rheinl. u. Westphalens XX, Sitzungsber. 181; Jahrb. Min. 1864, 473 ff.



Nosean-  
phonolith.

wenig ausgeschiedene Krystalle von Nosean, Sanidin, wenig Magnesiaglimmer und kleine wasserhelle (bei durchfallendem Lichte in mikroskopischen Dünnschliffen zu erkennende) Leucitkrystalle bemerken. Kohlensaurer Kalk war nicht im Gesteine zu beobachten, dagegen liefsen sich mit dem Magneten 0,20 pC. Magneteisen ausziehen. Die Analyse wurde mit von Magneteisen befreitem Materiale ausgeführt. a. Mit kohlen. Natron aufgeschlossen, b. mit kohlen. Baryt. Bei der gesonderten Analyse desselben Gesteins wurde das feine Gesteinspulver mit verdünnter Salzsäure mehrere Stunden bei etwa 70° C. digerirt, wobei c. 59,67 pC. des Gesteins gelöst wurden und 40,33 pC. d. unlöslich blieben (Differenz des löslichen Theils vom ganzen Gestein). B. Noseanphonolith von Olbrück; a. ganzes Gestein, spec. Gew. = 2,533; ergab bei der gesonderten Analyse b. 53,03 pC. Lösliches und c. 46,97 pC. Unlösliches (Differenz). — C. Verwitterter Noseanphonolith von Rieden (Blöcke aus Tuff) vom spec. Gew. = 2,72, enthielt nach zwei Versuchen 0,27 und 0,26 pC. mit dem Magnet ausziehbares Magneteisen. Die Grundmasse des Gesteins ist von graulichgrüner Farbe, der Nosean in ihr besitzt eine weisse Verwitterungsrinde. a. Mit kohlen. Natron aufgeschlossen, b. mit Fluorwasserstoff, c. durch besondere Analysen bestimmt, d. in Salzsäure löslicher Theil, e. unlöslicher (Differenz vom ganzen Gestein und dem löslichen Antheil).

	A.				
	a.	b.	Mittel	c.	d.
SiO <sub>2</sub>	53,59	58,49	58,54	89,20	76,28
SO <sub>2</sub>	0,63	—	0,63	0,96	0,15
Cl	0,75	—	0,75	1,26 **)	—
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	20,68	(25,27)	20,68	25,59	18,67
FeO	*)		4,68	5,50	3,44
CaO	1,28	(0,77)	1,28	1,92	0,35
MgO	0,70	0,82	0,76	0,83	0,68
KO	—	8,20	8,20	2,96	8,62
NaO	—	11,04	11,04	17,26	1,81
HO	2,29	—	2,29	3,85	—
			98,80	99,83	100,00

\*) 4,68 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. — \*\*) Berechnet.

	B.			C.					
				a.	b.	c.	Mittel	d.	e.
	a. (1)	b.	c.				aus a. b. c.		
				CO <sub>2</sub>	—	—	1,41	1,41	**)
SiO <sub>2</sub>	54,02	35,77	74,62	58,11	—	(54,18)	58,11	34,77	66,32
SO <sub>2</sub>	0,69	1,30	—	—	—	0,88	0,38	0,91	—
Cl	0,86	0,68	—	—	—	0,084	0,08	0,21	—
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	19,88	26,62	12,19	21,87	25,45	—	21,87	31,44	18,76
FeO	4,09	6,02	1,92	*)		—	4,80	2,99	5,24
CaO	2,09	3,68	0,80	3,52	(3,66)	—	3,52	2,49	1,18
MgO	0,81	0,16	0,49	0,48	(0,52)	—	0,43	0,61	0,80
KO	5,98	2,49	9,92	—	8,17	—	8,71	8,82	12,63
NaO	9,88	18,15	0,56	—	2,43	—	2,43	4,84	0,62
HO	2,75	5,19	—	—	—	4,48	4,48	10,49	—
	100,00	101,06	100,00				100,22	99,61	100,00

NB. Die in Klammern befindlichen Zahlen sind nicht mit zur Berechnung des Mittels gezogen. — \*) 4,30 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. — \*\*) 7,54 CaOCO<sub>2</sub>.

G. vom Rath giebt in Seinen „Skizzen aus dem Leucitophyr. vulkanischen Gebiete des Niederrheins“ (2. Fortsetzung) (2), die Untersuchung zweier Leucitophyrvarietäten von Rieden in der Eifel. A. Leucitophyr vom Selberge (vom östlichen Fusse dieses, dem sogenannten Rott), ist von porphyrtartiger Structur und läßt in seiner feinkörnigen Grundmasse vorwaltend Leucit (3) und Nosean, demnächst Sanidin und Augit erkennen, während Magnesiaglimmer, Magneteisen und Titanit untergeordnet darin erscheinen. — B. Leucitophyr vom Scherenberge, ist von graugrüner Farbe und enthält in seiner halbharten, dicht erscheinenden Grundmasse zahlreiche Nosean- und vereinzelte grössere, neben vielen kleinen Leucitkrystallen. Sehr kleine gelbe Titanitkörnchen, sowie gerundete Magneteisenkörner sind selten darin zu beobachten. In A. ist a) die durch Schmelzen

(1) Bezüglich dieser schon früher veröffentlichten Analyse (vgl. Jahresber. f. 1860, 809) bemerkt vom Rath, daß Er den früher vernachlässigten Chlorgehalt gefunden und daß außerdem HO und SO<sub>2</sub> von Neuem bestimmt worden seien. — (2) Zeitschr. d. deutsch. geol. Gesellsch. XVI, 90; vgl. auch Verhandl. d. naturhist. Vereins d. preuss. Rheinl. u. Westfalens XX, Sitzungsber. 181; Jahrb. Min. 1864, 437 ff. — (3) Dieser wurde 1855 schon von G. Bischof analysirt.

nadel und gelatinirt mit Salzsäure. II. die poröse Mühlsteinlava von Niedermendig selbst. A. ist der durch starke Salzsäure vom spec. Gew. = 1,195 während dreier Wochen im Wasserbade aufschließbare, B. der unaufschließbare Antheil, welcher mit Flufs- und Salzsäure zerlegt wurde. C. ist A. + B.

	SiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeO	CaO	MgO	KO	NaO	PO <sub>5</sub>	X*)	Summe
I. A.	89,18	2,86	14,17	13,40	—	11,77	5,54	2,86	3,34	—	—	98,07
B.	3,08	0,39	0,50	0,47	—	0,50	0,38	0,15	0,38	—	—	5,80
C.	42,16	3,25	14,67	9,05	4,62	12,27	5,92	3,01	3,72	—	0,46	99,38
II.	46,24	2,89	17,48	7,22	1,17	6,09	3,99	4,62	4,28	0,47	2,78	99,56.†)

\*) Glühverlust. — †) Nebst 0,38 MnO.

C. Rötze (1) analysirte einen schwarzen, olivinhal-  
tigen Basalt vom Eichelkopf bei Gettenbach in der Gegend  
von Gelnhausen in Hessen. Das spec. Gew. des Gesteins  
war = 2,957, die Zusammensetzung:

SiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeO	MnO	CaO	MgO	KO	NaO	HO	Summe
46,65	3,10	9,57	14,42	0,27	8,58	10,05	1,76	2,59	2,06	99,05.

R. Mitscherlich (2) hat das in einem Eisenbahn-  
durchschnitt bei Rolandseck am Rhein anstehende basal-  
tische Gestein von schwarzer Grundmasse mit porphyrartig  
ausgeschiedenen Olivin-, selten Augitkrystallen, vom spec.  
Gew. = 2,88, welches auf die Magnetnadel wirkt und mit  
Salzsäure gelatinirt, einer chemischen Untersuchung unter-  
worfen und gefunden: A. in dem durch starke Salzsäure  
vom spec. Gew. = 1,195 in einer zugeschmolzenen Glas-  
röhre während dreier Wochen aufgeschlossenen Antheile;  
B. in dem Rückstand von A., welcher mit Flufs- und  
Salzsäure aufgeschlossen wurde; C. Summe A. + B.:

	SiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeO	CaO	MgO	KO	NaO	X*)	Summe
A.	89,32	1,08	13,47	11,90	—	9,40	3,90	1,55	2,23	—	87,80
B.	4,55	0,45	1,23	0,48	—	1,03	0,57	0,20	0,72	—	9,44
C.	44,17	1,48	14,69	6,78	4,82	10,43	9,47	1,75	2,95	2,50	99,01.

\*) Glühverlust.

(1) Sechszehnter Ber. d. naturhist. Vereins in Augsburg 1863, 83.  
— (2) Zeitschr. d. deutsch. geol. Gesellsch. XV, 367 ff.; Jahrb. Min.  
1864, 82.

Porphy-  
artiger  
Diorit.

B. Kosmann (1) hat eine Probe eines bei Fehrbellin gefundenen nordischen Geschiebes, dessen dunkelgrüne Masse von splitterigem Bruche war und kleine Krystalle von schwarzer Hornblende und von Schwefelkies eingeschlossen enthielt, chemisch untersucht. Das spec. Gew. betrug 3,02. Salzsäure bleichte unter Entziehung von Magneteisen, phosphors. Kalk und einem für einen Feldspath angesprochenem Silicat, das Gestein. Bei der Analyse wurde der nach Zersetzung mit HCl bleibende Rückstand X als Hornblende betrachtet. Eine Probe enthielt demnach :

X	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	Alkalien	Apatit	S	HO
73,00	7,43	5,51	7,17	1,65	2,36	Spur	2,67	0,61	0,98

entsprechend 73 pC. Hornblende, 16,95 Feldspath, 6,2 Magneteisen, 1,14 Schwefelkies, 2,67 Apatit und 0,39 Wasser. Der Feldspath ergibt, auf 100 Gewichtstheile berechnet :

SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	Summe
43,88	32,50	9,73	13,92	99,98.

und wird für Anorthit gehalten.

(1) zom.

Im Interesse der von Fr. Sandberger ausgeführten geologischen Landesuntersuchung des Großherzogthums Baden hat Neßler (2) folgende Gneuse analysirt : A. Gneus, welcher an der von Löcherberg nach Freierbach im Renchthale führenden StraÙe gebrochen wird, und zwar a) schieferiger, b) darüber liegender körniger. Dieser Gneus enthält als Feldspath Orthoklas und neben diesem einen gestreiften triklinoëdrischen (bezüglich des darin vorkommenden braunschwarzen Glimmers vgl. Art. Glimmer S. 820); B. dieselbe schieferige Gneusvarietät am Schulhause von Lierbach, im verwitterten Zustande.

	SiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeO	CaO	MgO	NaO	KO	BaO	HO	Summe
A. { a.	58,98	Spur	23,24	5,85	1,00	5,65	1,19	2,62	1,81	Spur	0,76	100,61
b.	65,63	Spur	21,92	2,64	2,12	3,09	0,80	2,13	1,32	Spur	1,10	100,25
B.	76,91	—	15,13	2,01	—	0,71	0,59	2,69	1,49	—	1,02	100,49.

(1) Berg- u. hüttenm. Zeit. 1868, 389. — (2) Beitr. zur Statistik d. inneren Verwaltung d. Großh. Baden, Sect. Oppenau, XVI, 21 u. 26.

Ein stark verwitterter Gneus neben dem Trafs der Windhau im Ries ergab bei C. Röthe's (1) Analyse : Gneus.

In HCl

unzersetzbar. Rückstand	löslich. $\text{SiO}_2$	$\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3$	CaO	MgO	Glühverl.	Summe
92,066	0,215	3,466	0,308	0,575	3,834	100,264.

Eine ziemlich feinkörnige, oligoklashaltige, ausgezeichnet schieferige Varietät des bei Milben unweit Petersthal im Renchthale (Schwarzwald) anstehenden Hornblendeschiefers mit vorwaltender Hornblende ergab bei Klemm's (2) Analyse : Hornblendeschiefer.

$\text{SiO}_2$	$\text{Al}_2\text{O}_3$	FeO	CaO	MgO	KO	NaO	Summe
48,9	26,8	9,4	10,0	1,2	1,0	3,4	100,2.

E. Reichardt (3) theilt mit, daß E. Campe Untersuchungen über die Zusammensetzung einiger, dem Muschelkalke der Umgebung von Jena angehörenden Kalksteine ausgeführt hat. Kalksteine.

A. Kalkstein vom Landgrafenberg. I. Lingulamergel von blättriger Structur und leicht zertrümmerbar, unterste Schicht des Berges. II. Terebratulitenkalk, etwa aus der Mitte des Berges, reich an Muschelschalen. III. Pentacrinitenkalk, sehr hart, aus einem höher gelegenen Steinbruche als der vorige. IV. Terebratulitenkalk mit Dentaliten vom Plateau des Berges. — B. Kalksteine vom Jenseigberge. V. Unterer Kalkstein, einige Fuß über einem rothen Mergellager entnommen, hart, auf dem Bruch glänzend und häufig Lingulen enthaltend (gewöhnlich Lingula-Dolomit genannt). VI. Terebratulitenkalk, aus der Mitte der oberen Kalkpartie des Berges, hart und von grünlich-glänzendem Bruche. VII. Aviculakalk von den oberen Lagen des Berges, ziemlich hart und reich an Aviculen; leicht verwitterbar und deshalb auf den Gesteinsabsonderungen thonig-mergelige Ablösungsmassen führend. — C. Kalksteine vom Hausberge; die Proben sind unmittelbar an der Spitze des Berges entnommen. VIII. Linguladolomit, nicht sehr fest, leicht zertrümmerbar und reich an Versteinerungen. IX. Aviculakalk, ziemlich fest. X. Kalkstein des s. g. Thonmergels unter dem Enkrinitenkalk. Ziemlich hart. XI. Enkrinitenkalk, dünn-schichtig. — D. Kalksteine vom Kernberg. XII. Aviculakalk, hart, klingend, reich an wohlerhaltenen Versteinerungen, auf buntem Mergel

(1) Jahrb. Min. 1863, 183. — (2) Aus Sandberger's geol. Untersuch. der Sect. Oppenau in Beitr. zur Statistik d. inneren Verwaltung d. Großh. Baden XVI, 1863, 24. — (3) Zeitschr. f. d. Landw., XIV. Jahrg., 1863, Heft 9.

**Kalksteine.** des bunten Sandsteins liegend. XIII. Terebratulitenkalk, unmittelbar über dem rothen Mergel entnommen. XIV. Eben solcher, etwa 20 bis 80 Fuß über dem neuen Wege nach Ziegenhain aufgenommen; ziemlich hart. XV. Dolomitischer Kalk von der Spitze des Berges, gelblich, auf dem Bruche gleichmäßig fein porös, übrigens fest.

Bei der Analyse wurde der Wassergehalt durch Trocknen des feingepulverten Materials bei 100° C. bestimmt; alsdann wurde eine Quantität mit Salzsäure behandelt, nach der Lösung der Carbonate im Wasserbade zur Trockne gedampft, wieder mit Salzsäure gelöst und der abfiltrirte Rückstand mit Kali behandelt. Der dann zurückbleibende Rest ist als „Thon“ aufgeführt worden. Der Stickstoffgehalt wurde durch Glühen des Kalksteins mit Natronkalk ausgetrieben und als Chlorplatinammonium bestimmt.

	A.			
	I.	II.	III.	IV.
Wasser . . . . .	0,6773 pC.	0,8193 pC.	0,5114 pC.	1,2698 pC.
Chlor . . . . .	0,1272	0,0339	0,0491	0,0491
Schwefelsäure . . . . .	0,5939	0,4525	0,6027	0,3616
Phosphorsäure . . . . .	0,0025	0,1245	0,0148	0,0842
Kieselsäure (lösl.) . . . . .	0,9354	0,4584	0,2111	0,1283
Eisenoxyd . . . . .	2,6660	3,3783	0,3871	0,8773
Thonerde . . . . .	0,5144	0,4343	0,1935	0,1925
Kali . . . . .	0,0105	0,0023	0,0182	0,0092
Kalk . . . . .	?	?	50,9209	?
Magnesia . . . . .	0,3171	2,9457	1,0418	0,7034
Thon . . . . .	5,8465	7,7702	5,3326	1,5885
Stickstoff . . . . .	0,1296	0,1579	0,0549	0,0348

	B.		
	V.	VI.	VII.
Wasser . . . . .	0,7872 pC.	0,3360 pC.	0,6874 pC.
Kali . . . . .	0,0061	0,0055	0,0128
Chlor . . . . .	0,1756	0,0520	0,0520
Schwefelsäure . . . . .	—	0,3037	0,2819
Phosphorsäure . . . . .	0,1951	0,0495	0,1217
Kieselsäure . . . . .	2,6293	0,3222	0,1630
Eisenoxydul . . . . .	1,5518	0,6304	—
Eisenoxyd . . . . .	6,0632	0,6584	1,1005
Thonerde . . . . .	2,3418	0,1961	0,5163
Magnesia . . . . .	2,2858	2,5802	3,2772
Thon . . . . .	5,0718	8,2986 *)	0,9289
Stickstoff . . . . .	0,0348	0,0343	?

\*) glimmerhaltig.

# Gesteinsuntersuchungen.

O.			
		VIII.	IX.
Wasser . . . . .	1,0609 pC.	0,9283 pC.	0,691
Kali . . . . .	0,0874	0,0297	0,035
Chlor . . . . .	0,0445	0,0642	0,052
Schwefelsäure . . .	1,6972	1,1637	0,154
Phosphorsäure . . .	0,1665	0,1286	0,029
Kieselsäure (lösl.) .	0,5601	0,4737	0,198
Eisenoxydul . . . .	—	0,8100	—
Eisenoxyd . . . . .	0,8984	2,6526	0,761
Thonerde . . . . .	1,6643	0,6347	0,496
Kalk . . . . .	?	44,1420	?
Magnesia . . . . .	4,9099	4,7155	6,416
Thon . . . . .	3,1534	4,5002	8,426
Stickstoff . . . . .	0,0343	0,1236	0,054

D.			
		XII.	XIII.
Wasser . . . . .	1,9772 pC.	1,3603 pC.	2,1347
Kali . . . . .	0,0187	0,0071	0,0095
Natron . . . . .	Spur	Spur	Spur
Chlor . . . . .	0,0342	0,0324	0,0324
Schwefelsäure . . .	0,4068	0,4556	0,4665
Phosphorsäure . . .	0,0152	0,0549	1,2051
Kieselsäure (lösl.) .	1,2162	0,6164	0,3095
Eisenoxyd . . . . .	3,6262	0,5861	0,4849
Thonerde . . . . .	0,3040	0,2324	0,0515
Magnesia . . . . .	1,5955	1,1014	1,9679
Thon . . . . .	15,5405	5,0328	2,9405
Stickstoff . . . . .	0,0343	0,0549	0,0343

A. H. Church (1) analysirte verschiedene Kalksteine von Hunstanton Hall, Norfolk, einige sich bei einem Gehalt von 31,2 bis 32,5% freiem Eisenoxyd durch ihre bedeutende Härte auszeichneten, während andere, mit 12,73 bis 4,1% Eisenoxyd, die Härte des gemeinen Kalksteins waren. Alle hielten sie eine große Menge Wasser (2).

(1) Chem. Soc. J. [2] I, 99. — (2) R. Calvert in seinen Analysen von Kalksteinen derselben Gegend (f. 1862, 808) keinen Wassergehalt an.

**Kalksteine.** einer Temperatur, wobei Zinn schmilzt, während zweier Stunden nicht auszutreiben war. A. und B. harte dunkle Knollen, C. hellrother, nicht harter, massiver Kalkstein.

	CaO, CO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	CaO, SO <sub>3</sub>	MgO, CO <sub>2</sub>	MnO	NaCl	HO	X*)	Summe
A.	44,75	36,90	0,18	0,72	0,04	0,35	Spur	0,08	16,41	0,62	100,0
B.	50,07	31,30	†)		0,75	†)					
C.	65,03	12,73	†)	2,21	0,15						

\*) Andere Substanzen und Verlust. — †) Nicht bestimmt.

Church glaubt, daß der Eisenoxydgehalt (1), wie es schon Phillips vermuthet habe, von der Zersetzung des Glauconits oder des Augits herrühre.

J. M. van Bemmelen (2) hat A. einen weissen, mit einer *eine* Elle mächtigen schwarzbraunen Lettenschicht bedeckten turonischen Kalkstein aus der Nähe des Dorfes Oding in der Provinz Geldern, und B. einen Kalkstein aus der obersten Abtheilung der Wealdenformation von Twenthe im Zutphen'schen mit folgenden Resultaten analysirt :

	CaO, CO <sub>2</sub>	MgO, CO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	In NO <sub>3</sub> unlös. Rückst.	Summe
A.	94,16	0,73	0,35	0,05	4,54	99,83
B.	60,26	24,46	2,82	0,10	12,75	100,39.

Ein harter, gelblicher und krystallinischer Kalkstein vom spec. Gew. = 2,7135 von Rangka in den Karang-Bolongschen Bergen, Residentschaft Bagelen (Niederländisch-Indien), ergab bei M. H. J. Kollman's (3) Analyse :

CaO, CO <sub>2</sub>	MgO, CO <sub>2</sub>	FeO, CO <sub>2</sub>	SO <sub>3</sub>	PO <sub>5</sub>	SiO <sub>2</sub>	X*)	Fl	Humus	HO
94,959	1,251	0,816	0,779	0,010	1,136	1,217	Spur	0,120	0,212

\*) Kohlensaure Alkalien.

B. von Winkler (4) analysirte einen aus Foraminiferen bestehenden Leithakalk von Breitenbrunn und einen

(1) Church beobachtete, daß wenn das Pulver eines an Eisen einigermaßen reichen Kalksteins (4 bis 9 pC. Eisen von der Menge des kohlens. Kalks) stark geglüht würde, es eine dunkelgrüne, von einem Kalkferrate herrührende Farbe annehme. — (2) Scheik. Onderz. III. deel, tweede stuk, Onderz. 174. — (3) Natuurkundig Tijdschrift voor Nederlandsch Indië. Deel XXV, 209. — (4) Jahrb. d. k. k. geol. Reichsanstalt XIII, 136.



Kalkstein von Sós-kút, beide in Wien als bräuchlich.

Verschiedene Kalksteine von Korbesd Comitate wurden von K. von Hauer (1)

In ähnlicher Weise wie früher (2) die v. Bibra (3) auch Kalksteine verschieden analysirt. So verschiedene Varietäten d des Jura-, Lias-, Muschelkalks, Uebergang Bezüglich der tabellarisch zusammengest vgl. die Abhandlung.

Ein in der Gegend von Wunsiedel rother bis bräunlicher dolomitischer K Schmidt's (4) Analyse :

CaO, CO <sub>2</sub>	MgO, CO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MnO	Si
62,8	32,9	2,8	0,3	1,

Ein im schieferigen Gneuse des bei Oppenau im Schwarzwalde eingelag mittel- bis grofskörniger, strahlige Hornb und auf Gängen und Drusen Braunsp Schwerspath, Eisenglanz und Wad enth ergab bei Nef'sler's (5) Untersuchungen

CaO, CO <sub>2</sub>	MgO, CO <sub>2</sub>	FeO, CO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
55,28	30,95	1,46	10,76	0,93

\*) Unlöslicher Rückstand (Quarz).

In Seinen „Mittheilungen aus der r Schwedens“ giebt Alex. Müller (6) die stuck ausgeführten Analysen A. eines (s. g. Gletscherthons) von Wermland und von Calmarlän :

(1) Jahrb. d. k. k. geol. Reichsanstalt XIII, 59 resber. f. 1862, 805. — (3) J. pr. Chem. XC, 416; 546. — (4) Neues Jahrb. Pharm. XIX, 19. — (5) geol. Untersuch. der Sect. Oppenau in Beitr. zur Verwaltung des Großh. Baden XVI, 1868, 25. — ( 385 ff.; Jahrb. Min. 1864, 478.

	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	KO	NaO	SiO <sub>2</sub>	Summe	
A.	5,7	15,4	Spur	2,0	1,7	3,9	3,0	68,8	100,0	geglühte Subst.
B.	7,5	14,8	0,5	2,0	1,9	4,8	1,5	67,0	100,0	—

Thon. Ueber die allgemeine mineralogische Zusammensetzung der untersilurischen Thonschichten von St. Petersburg, sowie über gewisse an die Tiefe gebundene regelmäßige Aenderungen bezüglich jener hat H. Struve (1) Mittheilungen gemacht.

Brand-  
erdschiefer. Brandschiefer aus dem Rothliegenden von Starkenbach im nordöstlichen Böhmen, in dem sich sporadisch Kopro-  
lithen (2) finden, ergab bei Rob. Hoffmann's (3) Analyse:

	NaCl	NaO	KO	MgO	CaO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CO <sub>2</sub>	SO <sub>2</sub>	PO <sub>5</sub>	X*)	Summe
Spur	0,76	0,01	2,70	22,88	8,47	1,48	18,86	0,98	0,89	47,68	99,66	

\*) Rückstand.

Spiriferen-  
sandstein. C. Herget (4) bespricht in einer ausführlicheren Abhandlung den chemischen und mineralogischen Bestand des Nassauischen Spiriferensandsteins, mit besonderem Bezug auf die Veränderungen, welche dieser unter der Einwirkung der Gewässer und Atmosphäre erlitten hat. Wir entnehmen der Schrift die von Herget ausgeführten Analysen mehrerer Varietäten jenes Gesteins.

I. Spiriferensandstein aus einem Steinbruche im Eisenbacher Thale zwischen Ems und Kemmenau; spec. Gew. = 2,694; frischer Kern von Absonderungstücken. — II. Schiefer des Spiriferensandsteins aus einem Steinbruche des Fahrenbergs bei Ems; spec. Gew. = 2,717. — III. Die äußere, rostfarbene Verwitterungsrinde, welche die Kerne der Absonderungsformen des Sandsteins Nr. I umgeben. — IV. Stark verwitterte, stellenweise in plastischen Thon übergehende Schiefervarietät von Nr. II aus der Nähe einer Quelle, welche die Carbonate ausgelaugt hatte.

A. mit Essigsäure (5) ausziehbar; B. durch HCl zersetzbar; C. dadurch unzersetzbarer Rückstand.

(1) N. Peters. Acad. Bull. VI, 4. — (2) Vgl. S. 879. — (3) J. pr. Chem. XC, 469. — (4) Der Spiriferensandstein und seine Metamorphosen. Wiesbaden bei Kreidel, 1868, S. 7, 8, 30 u. 53; Jahrb. Min. 1864, 488. — (5) Herget prüfte noch eine Reihe anderer Gesteinsvarietäten auf die Zusammensetzung der mit Essigsäure ausziehbaren Carbonate; bezüglich deren vgl. d. Schrift S. 89 ff.

	FeO, CO <sub>2</sub>	CaO, CO <sub>2</sub>	MgO, CO <sub>2</sub>	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	CaO	MgO	KO	NaO	Kohle	PO <sub>3</sub>	HO	Summe
I.															
A.	2,720	4,030	1,540	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	8,302
B.	—	—	—	1,856	1,028	—	0,874	0,368	0,883	0,302	—	—	0,243	0,805	5,777
C.	—	—	—	75,867	5,968	0,255	—	0,374	0,340	1,158	Spur	—	—	1,192	85,154
															99,233
II.															
A.	0,895	1,258	0,557	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	2,710
B.	—	—	—	7,063	6,812	—	5,113	0,893	1,746	2,182	—	—	0,288	1,524	25,621
C.	—	—	—	55,204	10,346	0,637	—	0,351	0,272	0,759	1,017	0,040	—	2,484	71,058
															99,389
III.															
A.	0,178	2,986	1,272	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	4,436
B.	—	—	—	2,022	1,090	2,797	—	0,233	0,257	0,217	—	—	0,260	0,903	7,909
C.	—	—	—	77,790	6,187	—	—	—	—	2,245 1)	—	—	—	1,316	87,438
															99,783
IV.															
B.	—	—	—	2,156	0,635	1,190	—	0,700	0,285	—	—	—	0,216	0,668	5,850
C.	—	—	—	62,915	23,491	0,438	—	0,282	0,789	1,722 1)	—	—	—	4,403	94,100
															99,950

1) Verlust.

Verschiedene Schiefer und Sandsteine, welche der Steinkohlenformation der Gegend von Northumberland und Durham angehören, sind von Calvert Clapham und John Daglish (1) analysirt worden.

Schiefer und Sandstein.

Eine braunrothe, harte, poröse, trachytischem Tuff ähnliche Gebirgsart, vom Tenger-Agong auf Java wurde von S. A. Bleekrode jr. (2) (in Batavia) mit folgenden Ergebnissen analysirt :

Puzzolane.

SiO<sub>2</sub> Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> CaO MgO KO NaO Aq.\*) HO\*\*) X†) Summe  
37,758 28,476 17,471 4,070 1,542 0,431 1,385 4,827 4,000 0,040 100.

\*) Hygroskopisches Wasser. — \*\*) Gebundenes Wasser. — †) Verlust.

C. Röthe (3) hat mehrere Varietäten von in der Umgebung des Rieses vorkommendem Trafs chemisch untersucht. A. Trafs von Mauern, a. durch Salzsäure Zersetzbares, b. dadurch Unzersetzbares. B. Trafs von Schmähingen, C. von Lierheim, D. von Altenburg, E. von Windhau, F. von Hürnheim, G. von der Aumühle bei Wassertrüdingen :

Trafs.

(1) Chem. News VIII, 209. — (2) Natuurkundig Tijdschrift voor Nederlandsch Indië. Deel XXV, 429. — (3) Jahrb. Min. 1888, 177.

	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	KO	NaO	X *)	PO <sub>5</sub>	Summe
A. { a.	0,147	8,405	2,155	Spur	1,455	0,885	—	—	—	—	8,047
b.	68,100	10,865	1,435	Spur	1,680	0,792	3,720	0,200	10,848	Spur	100,187.

	Y **) <u>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></u>	CaOCO <sub>2</sub>	CaO	MgO	X *)	Z †) <u>Alk. Mn. PO<sub>5</sub> u. Verl.</u>	Summe
B.	0,215	4,580	—	0,885	0,885	4,963 88,540	0,432 100
C.	1,041	4,150	13,523	2,392	1,807	5,813 70,925	0,349 100
D.	0,858	6,016	11,561	0,288	1,478	9,532 70,034	0,788 100
E.	0,110	4,280	—	0,816	0,886	2,978 90,850	0,130 100
F.	0,525	7,060	6,113	0,137	1,410	14,990 69,580	0,185 100
G.	0,591	4,500	—	0,216	0,716	9,230 82,508	1,239 100.

\*) Glühverlust. — \*\*) In NaOCO<sub>2</sub> lösliche Kieselsäure. — †) In HCl unzersetzbarer Rückstand.

Ref. R. Bender's (1) Analyse eines Tuffs im Brohlthal, welcher in Spalten Bol (2) führt, ergab :

SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	KO	NaO	HO *)
48,938	18,950	12,345	2,420	0,371	3,556	7,656.

\*) Mit Spuren von Ammoniak.

Polirschiefer  
und Kiesel-  
guhr.

Rob. Hoffmann (3) untersuchte den Polirschiefer, A. von Kutschlin unweit Bilin in Böhmen, welcher auf dem Tripelberge eine beschränkte Süßwasserablagerung bildet. Die obere Schicht desselben a. ist eigentlicher Polirschiefer und hat ein spec. Gew. = 1,944. Die unteren Schichten b. jenes Lagers sind von Reufs (4) als Saugschiefer bezeichnet worden; dieser ist härter als a, hat ein spec. Gew. = 1,862 und nimmt, im Wasser sich zerblätternd, 131 pC. davon auf. B. Polirschiefer von Meistersdorf. C. Kieselguhr aus dem Diatomeenlager in der Umgebung der Louisenquelle von Franzensbad in Böhmen; sie tritt in Form eines gelblich-weißen Pulvers auf.

	NH <sub>4</sub> O	KO	NaO	MgO	CaO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SO <sub>3</sub>	PO <sub>5</sub>	SiO <sub>2</sub>	X *)	HO	Summe
A. { a.	0,03	0,02	0,80	—	0,41	6,81	0,12	0,24	74,20	4,20	13,30	99,63
b.	0,01	0,30	Spur	0,43	0,44	5,40	Spur	Spur	80,30	1,30	10,90	99,48
B.	0,34	0,24	Spur	0,36	0,64	5,60	0,54	Spur	72,60	13,20	7,00	100,52
	Alkalien											
C.	0,401	0,049	Spur	0,910	—	0,190	77,00	15,45	6,00	100,00.		

\*) Organische Stoffe.

(1) Arch. Pharm. CXIII, 213. — (2) J. pr. Chem. XC, 467; Jahrb. Min. 1864, 629. — (3) In „Die Umgebung von Teplitz u. Bilin“. Prag 1840.

In C. wurde ein Stickstoffgehalt von 1  
gewiesen.

T. L. Phipson (1) analysirte ein  
kommendes (näherer Fundort ist nicht an-  
gebeinhaltenes Bohnerz. Dasselbe bildet rot-  
braune Körner, mit einem thonigen Cement über-  
zogen von nachstehender Zusammensetzung :

HO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	VaO <sub>3</sub>	PO <sub>5</sub>	TiO <sub>2</sub>	MgO
12,0	57,5	5,0	1,9	2,2	Spur	0,8

Die harten Körner des Minerals sind  
2 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 3 HO; der ganze, etwa 2 pC. besteht  
aus Vanadinsäure, sowie Phosphorsäure, TiO<sub>2</sub>  
findet sich in dem thonigen Ueberzug, wie  
nimmt als 2 VaO<sub>3</sub>, 3 PO<sub>5</sub>, sofern Er beide  
Aequivalentverhältnisse 2 : 3 fand. Bezüglich  
Vanadinsäuregehaltes verschiedener Thone vergl.

Rob. Hoffmann (2) analysirte böhmische  
welche sich A. im Rothliegenden des nordöstlichen  
sporadisch a. im Brandschiefer bei Stará Boleslav  
b. aus Hsedl bei Rakonitz ebenfalls im Rothliegenden  
im Ackerboden zerstreut finden. Bei Kladsko  
sie in der Kreideformation B.

	KO	NaO	MgO	CaO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub> <sup>1</sup>	PO <sub>5</sub>	BO <sub>3</sub>	CO <sub>2</sub>
A. { a.	0,98	0,36	1,04	31,85	15,41	0,48	16,85	Spur	8,32
b.	0,81		2,09	4,48	57,21	—	4,79	—	8,00
B.	0,49		6,41	34,66	1,00	0,03	18,50	4,48	6,98

nebst Spuren von Fl und 0,05 N in A. a. und Spuren

<sup>1</sup> Lösliche. — <sup>2</sup> Unlöslicher Rückstand. — <sup>3</sup> Nebenbestandtheile.

In a. 0,05, in b. und B. Spuren von Stickstoff.

(1) In der S. 219 angef. Abhandl. — (2) J. pr. Geol.  
Jahrb. Min. 1864, 630.

Ch. Sainte-Claire Deville, F. Le Blanc und F. Fouqué (1) haben ihre Untersuchungen der aus Spalten der Lava vom Jahre 1791 bei Torre del Greco während der neueren Eruption vom 8. Decbr. 1861 entweichenden brennbaren Gase fortgesetzt (2). Sie fanden A. an der Meeresküste, B. in 10 bis 20 Meter Entfernung, C. in 200 Meter Entfernung von der Küste in dem im Meerwasser aufsteigenden Gase :

		A.	B.	C.
am 18. Decbr. 1861	$\text{CO}_2$ pC.	—	59,53	—
	$\text{C}_2\text{H}_4 : \text{H}$	—	1 : 2,90	—
	$\text{O} : \text{N}$	—	27,16 : 72,84	—
am 23. Decbr. 1861	$\text{CO}_2$ pC.	95,86	88,61	—
	$\text{C}_2\text{H}_4 : \text{H}$	1 : 3,07	1 : 2,60	1,00 : 1,45
	$\text{O} : \text{N}$	21,59 : 78,41	25,57 : 74,43	(18,21 : 81,79) ?
am 1. Jan. 1862	$\text{CO}_2$ pC.	95,95	84,72	44,38
	$\text{C}_2\text{H}_4 : \text{H}$	—	—	1 : 2,44
	$\text{O} : \text{N}$	—	—	28,70 : 71,30
am 17. Jan. 1862	$\text{CO}_2$ pC.	96,16	—	—
am 27. Jan. 1862	$\text{CO}_2$ „	96,86	88,75	87,86
am 5. Febr. 1862	$\text{CO}_2$ „	97,65	86,00	—
am 7. März 1862	$\text{CO}_2$ „	98,17	—	—

Bezüglich des Verhältnisses der Kohlensäure zur Summe der übrigen Gase wird bemerkt, daß erstere vom 23. Decbr. 1861 bis zum 7. März 1862 fortwährend an Menge gewachsen ist und die bedeutende Abnahme desselben in dem auf den verschiedenen Stationen A, B und C gesammelten Gase darauf beruhe, daß das leichtlösliche Gas hier größere Wasserschülen zu durchlaufen hatte. Die Änderungen des Verhältnisses von  $\text{C}_2\text{H}_4 : \text{H}$  an verschiedenen Orten und zu verschiedenen Zeiten wird nicht einer verschiedenen Löslichkeit beider Gase im Wasser, sondern ursachlichen Veränderungen zugeschrieben. Da das aus Spalten der Lava entweichende Gas keinen Sauerstoff enthält, so wird der Sauerstoffgehalt und sein schwankendes Verhältniß zum Stickstoffgehalt als aus der Verdrän-

(1) Compt. rend. LVI, 1185; Bull. soc. chim. V, 447. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1862, 808.

gung des im Wasser aufgelösten Sauerstoffs durch Koh-<sup>Emissionen.</sup>lensäure hervorgegangen angesehen.

J. Lefort (1) hat von J. Laveirière im Krater des Popocatepetl geschöpftes saures Wasser, welches die Condensationsproducte der im Krater und an dessen Wänden auftretenden, z. Th. 94° heißen Fumarolen (*respiraderos*) aufgenommen, analysirt. Das Wasser ist von suspendirtem Schwefel grünlichgelb und ätzend; es ergab in 100 CC. 0,696 Grm. bis zur Rothgluth erhitzten Rückstand und enthielt, neben Spuren von Kalk, Magnesia, Kieselsäure, Arsen und einer merklichen Menge organischer Substanz, auf 1000 CC. in Grammen :

HCl	SO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	NaO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Summe
11,009	3,648	2,080	0,699	0,081	17,512.

Außerdem wurde die Gegenwart von Jod, Brom, Ammoniak und Phosphorsäure nachgewiesen. Von der Salzsäure war 1 pC. vom Gewichte des Wassers im freien Zustande vorhanden.

Ch. Sainte-Claire Deville (2) theilt auch, anschließend an vorstehende Analyse, die Resultate der Untersuchungen gewisser Condensationsproducte von Fumarolen aus den vulkanischen Gegenden Italiens mit, bei welchen Untersuchungen der Schwefelgehalt in der Form von Schwefelsäure und der Chlorgehalt als Chlorwasserstoff von Lefort bestimmt wurde. A. Saures Condensationsproduct von einer Fumarole am Gipfel des Aetna, große Mengen von Schwefel absetzend. B. Aus dem Krater von Vulcano (von denselben Fumarolen, welche Borsäure u. s. w. absetzen). C. Schwefelhaltiges Condensationsproduct der aus einer Spalte am nördlichen Abhange des Kegels von Vulcano strömenden Fumarole. D. a) Condensationswasser der sauren Fumarolen der Lava von 1855 am Vesuv.

(1) Compt. rend. LVI, 909; J. pr. Chem. XCI, 451; J. pharm. [3] XLIII, 483; Arch. ph. nat. XVII, 244; Chem. Centr. 1868, 760. —  
(2) Compt. rend. LVI, 912; J. pr. Chem. XCI, 451.

**Emanationen.** b) Waschwasser von Gefäßen, welche den trockenen Fumaren derselben Lava ausgesetzt waren, kaum sauer und mit salpeters. Silberoxyd einen geringen Niederschlag gebend. E. Condensirte saure Dämpfe, welche im J. 1855 und 1856 am östlichen Rande einer im Febr. 1850 auf dem oberen Plateau des Vesuvs entstandenen Spalte ausströmten, a) im Juli 1855 in einer Lösung von Natronhydrat aufgefangen, b) im September 1855 durch Abkühlung erhalten. F. Condensirte Dämpfe von der großen Solfatara di Puzzuoli am 31. Juli 1856 aufgefangen in Natronhydrat, a) an der Mündung der großen Solfatara, b) an den kleinen Oeffnungen, welche in dem Felsen unmittelbar über der großen Solfatara sich befinden. G. An den Wänden der Grotte der großen Solfatara von Puzzuoli condensirtes, stark sauer reagirendes Wasser; wird beim Concentriren braun von organischer Substanz. Es enthielten 100 CC. :

	A.		B.		C.		D.	
							a)	b)
HCl	1,481	Grm.	0,671	Grm.	0,002	Grm.	10,321	Grm.
SO <sub>2</sub>	0,299	"	0,653	"	0,061	"	0,440	"
	1,780	"	1,324	"	0,063	"	10,761	"
	E.		F.				a)	b)
							a)	b)
HCl	1,289	Grm.	3,541	Grm.	0,279	Grm.	0,279	Grm.
SO <sub>2</sub>	0,327	"	0,055	"	0,350	"	0,350	"
	1,616	"	3,596	"	0,629	"	0,629	"
G.								
SO <sub>2</sub>	HCl	SiO <sub>2</sub>	BO <sub>2</sub>	NaO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO, MgO, Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	X*)	Summe
1,7443	1,0298	0,0166	Spur	0,1828	0,4666	Spuren	merkliche Menge	3,4401.

\*) Organische Substanz.

Quell-,  
Brunnen-  
und Flus-  
wasser.

Ueber die Trinkbarkeit des mit verschiedenen organischen und anorganischen Stoffen beladenen Wassers hat Hugueny (1) Seine Ideen dargelegt.

(1) Instit. 1868, 196 u. 277.



Quell-,  
Brunnen- und  
Flußwasser.

Rückolt (1) analysirte die Gewässer der Umgebung von Buttstädt. A. Wasser der Quelle auf dem Wege von Buttstädt nach Niederreissen unweit der Ziegelei, B. das der Niederreisser Quelle, C. das Stiebsdorfer Quellwasser, D. das der Quelle des Seilergrundes, E. Wasser des Klingenteiches, F. das der Quelle auf der s. g. Kunst, G. Wasser des Klefferbrunnens, H. Wasser des Pumpbrunnens auf der Windhebe, I. des Pumpbrunnens auf dem Kuhtanze. Es wurde gefunden in 1000 Thln. :

	A.	B.	C.	D.
CaO, CO <sub>2</sub>	0,1541	0,1821	0,1871	0,2007
MgO, CO <sub>2</sub>	0,1548	0,0594	0,1187	0,0624
CaO, SO <sub>2</sub>	0,0105	0,0070	0,0071	0,0124
NaCl	0,0627	0,0047	0,0076	0,0073
	0,3821	0,2532	0,3205	0,2831.

	E.	F.	G.	H.	I.
CaO, SO <sub>2</sub>	1,4581	1,3848	2,0400	2,1883	0,3585
MgO, SO <sub>2</sub>	0,4598	0,5164	0,0870	0,0731	—
CaO, CO <sub>2</sub>	—	—	—	—	0,0598
MgO, CO <sub>2</sub>	0,1816	0,2377	0,2710	0,2186	0,1152
NaCl	0,0196	0,0664	0,3250	0,3151	0,0595
	2,1191	2,2048	2,7230	2,7851	0,5930.

H. Ludwig (2) fand für zwei Quellwasser vom Frauenberge bei Sondershausen (A. untere, B. obere Quelle) nachstehende Bestandtheile in 1000 Th. :

A.	B.
CaO, CO <sub>2</sub> . . . 0,2152	CaO, CO <sub>2</sub> . . . 0,2152
MgO, CO <sub>2</sub> . . . 0,0856	MgO, CO <sub>2</sub> . . . 0,0732
CaO, SO <sub>2</sub> . . . 0,0100	MgO, SiO <sub>2</sub> . . . 0,0147
KCl . . . . 0,0075	KO, SiO <sub>2</sub> . . . 0,0089
KO, CO <sub>2</sub> . . . 0,0035	KCl . . . . 0,0075
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . .	CaO, SO <sub>2</sub> . . . 0,0100
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> } . . . 0,0089	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , CaO, } . . . 0,0089
MgO } <sup>*)</sup>	MgO + PO <sub>5</sub> }
CaO }	Organ. Subst. { unbest.
SiO <sub>2</sub> . . . . 0,0108	{ kleine Menge
Summe . 0,3410.	Summe . 0,3334.

\*) An Phosphorsäure gebunden.

(1) Arch. Pharm. [2] CXV, 205; Chem. Centr. 1864, 239. —

(2) Arch. Pharm. [2] CXVI, 1 ff.; Chem. Centr. 1864, 239.

A. enthielt ferner 0,1400 Grm. halbgebundene und 0,0202 Grm. freie Kohlensäure, B. 0,1812 halbgebundene und 0,0423 freie Kohlensäure.

In der Nähe von Odessa geschöpftes Wasser aus dem Dniester ergab bei Dragendorff's (1) unvollständiger (2) Analyse, nach dem Abfiltriren trübender Substanzen, für 10000 Th. (neben Spuren von Ammoniaksalzen, Salpetersäure, Kieselsäure, Eisenoxyd, Thonerde, Mangan und Phosphorsäure) :

CaO, CO <sub>2</sub>	CaO, SO <sub>2</sub>	MgO, SO <sub>2</sub>	MgCl	KCl	NaCl	X <sup>*)</sup>
1,067	0,238	0,372	0,119	0,142	0,031	0,031.

<sup>\*)</sup> Organ. Subst. und Krystallwasser.

Im Regenwasser von Paris fand Robinet (3) unter <sup>Regenwasser.</sup> dem fixen Bestandtheilen vorwaltend Gyps, ungefähr 20 Grm. in einem Cubikmeter Wasser; ferner eine organische Substanz, welche mit salpeters. Silberoxyd dem Wasser eine rothe Farbe ertheilt und sich mit Silber verbunden als ein granatrother Niederschlag zu Boden setzt.

Im April 1862 unweit der Mündung des Jordan ge- <sup>Meerwasser.</sup> schöpftes Wasser des todten Meeres ergab, nach einer Analyse von Roux (4), in 100 Th. :

MgCl	NaCl	CaCl	KCl	MgBr	CaO, SO <sub>2</sub>	NH <sub>4</sub> Cl	X <sup>*)</sup>	Verl.	Summe
9,466	6,126	3,152	1,388	0,364	0,058	0,004	0,032	0,010	20,600

<sup>\*)</sup> Kohlens. Kalk, Eisenoxyd und Thonerde.

K. v. Hauer und Horsinek (5) haben die im Salz- <sup>Salzsoolen.</sup> berge bei Ischl gewonnenen Auslaugungssoolen des s. g. Haselgebirges und die auf der Saline zu Ischl erzeugten Producte analysirt. — Die Lösungen a. vom spec. Gew. 1,2052, b. vom spec. Gew. 1,2154 enthielten :

(1) Pharm. Zeitschr. f. Rußland I, 385. — (2) Auf in geringer Menge vorhandene Körper, sowie auf die gelösten Gase wurde wegen zu geringer Wassermenge nicht reagirt. — (3) Compt. rend. LVII, 493; Instit. 1863, 290; J. pharm. [2] XLIV, 274; Chem. Centr. 1864, 351. — (4) Compt. rend. LVII, 602; Phil. Mag. [4] XXVI, 553; Rép. chim. appliquée V, 483; Chem. Centr. 1864, 352. — (5) Jahrb. d. k. k. geol. Reichsanstalt 4. Heft, XIII, Sitzungsber. S. 6.

	CaO, SO <sub>2</sub>	NaO, SO <sub>2</sub>	MgCl	NaCl	HO	Summe
a von Hallstadt	0,36	0,44	0,35	25,16	73,74	100,05
b von Ischl . .	1,08	1,72	0,55	24,65	72,92	100,87.

Es enthielt ferner c. das Vorgang-, d. das Mittel-, e. das Nachgangssalz :

	CaO, SO <sub>2</sub>	NaO, SO <sub>2</sub>	MgCl	NaCl	HO *)	Summe
c . . . . .	0,58	1,99	0,16	92,48	4,84	100
d . . . . .	1,16	1,08	0,16	95,85	1,75	100
e . . . . .	0,14	0,73	0,12	96,89	2,12	100

\*) Aus der Differenz.

Die abfallenden Nebenproducte f. Mutterlauge, g. Dörrauswuchs, h. Pfannenstein ergaben :

	CaO, SO <sub>2</sub>	NaO, SO <sub>2</sub>	MgCl	NaCl	X *)	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	HO	Summe
f	0,22	1,70	2,01	23,58	—	—	72,48	99,99
g	0,53	4,65	1,86	83,97	—	—	8,99	100,00
h	28,12	37,56	0,47	30,22	0,04	0,18	3,46	100,00.

\*) Unlöslicher Rückstand.

Die Soolen reagiren alle gering auf Brom, mehr die Mutterlauge.

Mineral-  
wasser.  
Deutsche.

R. Fresenius (1) untersuchte das Wasser des Kaiserbrunnens und des Ludwigsbrunnens zu Homburg vor der Höhe. Es enthalten nach der Analyse in 1000 Th. A. der Kaiserbrunnen (Temp. 11,4° bis 11,6°; spec. Gew. 1,00827 bei 17°); B. der Ludwigsbrunnen (Temp. 11,9°; spec. Gew. = 1,006944 bei 17°) :

	A.	B.
Chlornatrium . . . . .	7,17798	5,11920
Chlorkalium . . . . .	0,25130	0,23551
Chlorlithium . . . . .	0,01509	0,01086
Chlorammonium . . . . .	0,01500	0,00511
Chlorcalcium . . . . .	0,54808	0,46852
Chlormagnesium . . . . .	0,41962	0,37430
Jodmagnesium . . . . .	0,00002	0,00001
Brommagnesium . . . . .	0,00024	0,00066
Salpeters. Kali . . . . .	—	0,00277
Schwefels. Kalk . . . . .	0,01540	0,01248
„ Baryt . . . . .	0,00187	0,00270
Kohlens. Kalk . . . . .	0,92320	0,79643
„ Magnesia . . . . .	0,04784	0,02922
„ Eisenoxydul . . . . .	0,02348	0,01062
Suspendirtes Eisenoxydhydrat	—	0,00201
Kohlens. Manganoxydul . .	0,00154	0,00128
Phosphors. Kalk . . . . .	0,00055	0,00051
Kieselsäure . . . . .	0,01481	0,01286
Summe d. fixen Bestandtheile	9,45497	7,08890
Kohlensäure, halbgebunden .	0,44075	0,37023
„ frei . . . . .	2,76186 <sup>1)</sup>	2,65344 <sup>2)</sup>
Schwefelwasserstoff . . . .	0,00016 <sup>3)</sup>	—

. <sup>1)</sup> = 1471,88 CC. — <sup>2)</sup> = 1,050 CC. — <sup>3)</sup> = 1149 CC.

(1) J. pr. Chem. XC, 36 aus „Analyse des Kaiserbrunnens und des Ludwigsbrunnens zu Homburg v. d. Höhe“, Wiesbaden, 1863; Chem. Centr. 1864, 480.

100 Vol. der frei ausströmenden Gase enthalten :

	CO <sub>2</sub>	N	leichter Kohlenwasserstoff	H <sub>2</sub> S	Summe
A.	96,440	3,410	0,150	Spur	100.
B.	94,290	5,646	0,064	—	100.

Mineral-  
wasser.  
Deutsche.

Beide Quellen enthalten außerdem spurweise : Strontian, Cäsiumoxyd, Rubidiumoxyd, Thonerde, Nickeloxydul, Kobaltoxydul, Kupferoxyd, Antimonoxyd, Arsensäure, Borsäure, Fluor, flüchtige organische Säuren und nicht flüchtige organische Stoffe.

Ein dickschaliger, körnig-erdiger, grauweißer Absatz aus der Sophienquelle von Petersthal in Baden enthielt nach Nef's (1) Untersuchungen :

CaO, CO <sub>2</sub>	MgO, CO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	HO <sup>*)</sup>	X <sup>†)</sup>	Summe
80,16	1,77	5,37	Spur	Spur	3,67	9,08	100,00.

<sup>\*)</sup> und organische Substanz. — <sup>†)</sup> Unlöslicher Rückstand (Sand).

Bunsen (2) hat die folgenden Mineralquellen des Großherzogthums Baden analysirt : A. Trinkquelle und B. Badequelle von Antogast, C. Trinkquelle, D. Badequelle von Griesbach, E. Schwefelquelle, F. untere Quelle, G. Gasquelle von Freiersbach, H. Sophienquelle, I. Petersquelle, K. Salzquelle von Petersthal, L. Quelle von Sulzbach, M. Leopoldsquelle, N. Wenzelsquelle, O. Josephsquelle, P. Badequelle von Rippoldsau.

(1) Aus F. Sandberger's geol. Unters. d. Sect. Oppenau in Beitr. zur Statistik der inneren Verwaltung des Großh. Baden XVI, 29.  
— (2) Aus F. Sandberger's geol. Beschr. der Renthbäder, Sect. Oppenau in Beitr. z. Statistik d. inneren Verwaltung d. Großh. Baden XVI, herausgeg. von dem Handelsministerium, 1863, 16, 22, 29, 33 u. 40.

	A.	B.	C.	D.	E.	F.	G.	H.
Temperatur	8,1° C. bei 12° Luftt.	8,4° C. bei 12° Luftt.	9,4° C. bei 9,8° Luftt.	8,8° C. bei 9,8° Luftt.	8,1°	8,4°	8,7°	8,9°
Spec. Gew. bei	1,0034 10°	1,0085 10°	1,0047 20°,6	1,0025 26,6°	1,002 13°	1,002 13°	1,002 13°	1,0081 19,5°
Bestandtheile im Ganzen in 10000 Grm. . . . .	48,16356	52,2582	55,80854	54,84446	52,1576	46,0376	51,4160	52,992
2fach-kohlens. Kalk . . .	8,56401	9,1272	15,92142	9,29900	5,5940	8,5398	13,6548	13,773
„ Magnesia . . .	5,35418	5,7080	0,91774	0,84490	2,0649	4,7322	5,7549	3,872
„ Eisenoxydul . . .	0,48414	0,3840	0,78151	0,53659	1,0117	0,3826	0,5160	0,440
„ Manganoxydul . . .	Spur	Spur	0,03911	0,02206	Spur	Spur	Spur	Spur
„ Natron . . .	6,48556	7,9652	—	—	0,9091	1,7164	2,0636	0,653
Schwefels. Kalk . . .	—	—	2,86298	2,42541	—	—	—	—
„ Magnesia . . .	—	—	1,93035	0,83714	—	—	—	—
„ Natron . . .	7,29527	7,8050	7,88283	4,49195	2,8119	5,6517	7,5653	6,721
„ Kali . . .	0,74070	0,7346	—	—	0,2882	0,4668	0,6201	0,975
Chlornatrium . . .	0,45926	0,4533	0,11150	0,19234	0,2464	0,4338	0,6507	0,304
Chlorkalium . . .	—	—	0,23225	0,15851	—	—	—	—
Chlormagnesium . . .	—	—	—	—	—	—	—	—
Chlorlithium . . .	—	—	—	—	—	—	—	0,144*)
Thonerde . . .	0,06340	0,0290	0,02945	0,01519	Spur	Spur	Spur	0,053†)
Kieselsäure . . .	0,56855	0,4275	0,45560	0,46237	0,5374	0,7507	0,7956	0,892
Arsens. Salze . . .	Spur	Spur	Spur	Spur	—	—	—	Spur
Phosphors. Salze . . .	0,00930	0,0136	—	—	—	—	—	—
Organ. Substanz . . .	Spur	Spur	Spur	Spur	Spur	Spur	Spur	Spur
Freie CO <sub>2</sub> . . .	18,13820	19,5918	24,13478	15,78910	18,6100	23,3578	19,7896	25,180
Sauerstoff . . .	—	—	0,00033	—	—	—	—	—
Stickstoff . . .	—	—	0,00369	—	—	0,0058	0,0054	0,005
1 Liter Wasser enthält bei 0° und 0,76 M. Druck in Cubikcentim.								
Kohlensäure . . .	916,94	990,48	1129,9	790,3	936,6	1125,2	995,8	1268,5
Sauerstoff . . .	—	—	0,023	—	—	—	—	—
Stickstoff . . .	—	—	2,8	—	—	4,5	4,2	3,9

\*) Zweifach-kohlens. Lithion. — †) Phosphorsäurehaltig.

	I.	K.	L.	M.	N.	O.	P.
Temperatur	10,3° C.	9,7° C.	—	8,0°	9,8°	10,0°	8,0°
Spec. Gew.	1,0034	1,0034	1,0024	1,0066	1,0034	1,0085	1,0084
bei	26,0° C.	26,6° C.	14,1°	14°	14°	14°	14°
Bestandtheile im Ganzen in 10000 Grm. . . . .	56,191	58,459	22,5209	55,781456	51,94774	54,74836	51,910
2fach-kohlens. Kalk . . .	15,251	15,078	2,6172	19,470	14,541	16,847	16,566
„ Magnesia . . .	4,558	5,840	1,4292	3,760	1,042	0,707	0,733
„ Eisenoxydul . . .	0,461	0,451	0,0999	0,592	1,229	0,514	0,455
„ Manganoxydul . . .	Spur	Spuren	Spur	0,102	0,030	0,043	Spur
„ Natron . . .	0,600	0,366	5,5678	—	—	—	—
„ Lithion . . .	0,060	0,028	Spuren	—	—	—	—
Schwefels. Kalk . . .	—	—	—	0,174	0,576	0,557	0,210
„ Magnesia . . .	—	—	—	0,195	1,822	2,430	1,400
„ Natron . . .	7,902	8,525	7,8688	8,814	10,568	12,130	13,666
„ Kali . . .	0,746	0,785	0,4868	0,358	0,464	0,605	0,675
Chlornatrium . . .	0,386	0,456	1,4897	—	—	—	—
Chlormagnesium . . .	—	—	—	0,437	0,687	0,847	0,603
Chlorlithium . . .	—	—	—	Spur	—	—	—
Thonerde . . .	0,071 <sup>1)</sup>	0,035 <sup>1)</sup>	Spur	0,026	0,173	0,044	0,046
Kieselsäure . . .	0,904	0,885	Spur	0,863	0,973	0,572	0,588
Arsens. Salze . . .	Spur	Spur	Spur	Spur	Spur	Spur	Spur
Phosphors. Kalk . . .	—	—	0,0391 <sup>2)</sup>	0,177	Spur	—	Spur
Organ. Substanz . . .	Spur	Spur	Spur	Spur	Spur	Spur	Spur
Freie CO <sub>2</sub> . . .	25,243	26,000	3,1226	20,814	19,796	19,448	19,968
Sauerstoff . . .	—	—	—	0,000456	—	0,00436	—
Stickstoff . . .	—	0,010	—	0,0040	0,02674	—	—
1 Liter Wasser enthält bei 0° und 0,76 M. Druck in Cubikcentim.							
Kohlensäure . . .	1270,4	1306,5	158,77	1058,31	1006,56	968,86	1015,33
Sauerstoff . . .	—	—	—	0,0818	2,12	0,34	—
Stickstoff . . .	—	7,9	—	—	—	—	—

1) Phosphorsäurehaltig. — 2) Dreibasischer.

Schoof (1) analysirte drei der acht (Temp. 11,9 bis 12,5°) des Badeorts I halten 500 CC. Wasser A. des Georgenb Julianenbrunnens; C. des Wiesenbrunner

	A.	
Spec. Gew. . . . .	1,00344	1,0
Zweibasisch-kiesels. Natron . .	70,5	
Chlorcalcium . . . . .	70,4	
Schwefels. Kalk . . . . .	681,9	
Schwefels. Magnesia . . . . .	118,2	
Kohlens. Magnesia . . . . .	91,5	
Zweifach-kohlens. Eisenoxydul .	25,5	
Kali, Phosphors., Bors., Jod, Brom	Spur	
Summe . . . . .	1008,0	14
Schwefelwasserstoff . . . . .	{ 4,4 (29,083 CC.)	(25,0

R. Kemper (2) untersuchte A. d Salzquelle bei Essen in Hannover und B halb derselben abgesenkten, 116 Fuß t Es enthielten 1000 Th. :

	A.
Spec. Gew. . . . .	1,0095
Chlornatrium . . . . .	12,310
Chlormagnesium . . . . .	0,600
Brommagnesium . . . . .	Spure
Chlorcalcium . . . . .	0,090
Schwefels. Kalk . . . . .	0,120
Schwefels. Kali . . . . .	0,090
Zweifach-kohlens. Magnesia . . .	Spure
„ „ Strontian . . . . .	Spure
„ „ Kalk . . . . .	0,280
„ „ Manganoxydul . . . . .	Spure
„ „ Eisenoxydul . . . . .	0,010
Phosphors. Kalk . . . . .	Spure
Kieselerde . . . . .	0,000
Organ. Substanzen . . . . .	Spure
Summe (3) . . . . .	13,500
Freie Kohlensäure . . . . .	0,060

(1) Chem. Centr. 1863, 382 aus des Verf. Ina

(2) Chem. Centr. 1863, 1071 aus Arch. Pharm. [2]  
Salpetersäure und Lithion wurden nicht im Was  
und Rubidium nicht gesucht.

Mineral-  
wasser.  
Deutsche.

C. Schaeffer (1) analysirte das Wasser des eine Stunde südlich von Trier gelegenen Matheiser Sauerbrunnens. 1 Quart des Wassers enthielt in Granen :

Kohlens. Eisenoxydul . . .	1,829	Chlornatrium . . . . .	1,010
„ Kalk . . . . .	4,096	Thonerde . . . . .	0,318
„ Magnesia . . . . .	0,498	Kieselsäure . . . . .	0,197
„ Natron . . . . .	1,957	Organ. Stoffe . . . . .	0,417

Kohlensäure 85 Cubikzoll bei 16°.

F. Schulze (2) fand in einem Pfund (= 8250 Gran) des Wassers der Stahlquelle zu Doberan in Granen (neben 46,7 CC. freier Kohlensäure) :

Kohlens. Eisenoxydul . . .	0,5870	Chlornatrium . . . . .	0,8456
„ Kalk . . . . .	2,0359	Kieselsäure . . . . .	0,0057
„ Magnesia <sup>1)</sup> . . . . .	0,2145	Thonerde <sup>2)</sup> , . . . .	0,0478
2fach-kohlens. Natron . . .	0,3620	Organ. Substanz <sup>4)</sup> . . .	0,3373
Kiesels. Natron . . . . .	0,1542	Summe . . . . .	4,7222
2fach-kohlens. Kali <sup>2)</sup> . . .	0,6822		

<sup>1)</sup> nebst MnO. — <sup>2)</sup> mit Spuren von LiO. — <sup>3)</sup> phosphorsäurehaltig. — <sup>4)</sup> mit Spuren von schwefels. und salpeters. Ammoniak.

Das 110,2 warme Wasser der Soolquelle von Heldringen in Thüringen ergab bei einer Analyse von L. F. und G. Bley (3) in 10000 Gewichtstheilen :

Chlornatrium . . . . .	100,781	Schwefels. Kalk . . . . .	3,259
Chlorcalcium . . . . .	4,618	Eisenoxyd . . . . .	0,224
Chlorlithium . . . . .	0,010	Kohlens. Kalk . . . . .	0,736
Chlormagnesium . . . . .	1,869	Schwefels. Strontian . . .	Spur
Brommagnesium . . . . .	0,011	Summe . . . . .	111,508

100 Gewichtstheile des 180,7 warmen Soolwassers von Frankenhausen in Thüringen ergaben bei A. Kromayer's (4) Untersuchung das spec. Gew. = 1,2043 und (neben Spuren von Chlorcäcium und Phosphorsäure) die Zusammensetzung :

(1) Jahresber. d. Gesellsch. f. nützliche Forschungen zu Trier über d. Jahre 1861 u. 1862, 117. — (2) Arch. Pharm. [2] CXVI, 176; hier aus Arch. d. Balneolog. von Spengler I, 1862, 96. — (3) Arch. Pharm. [2] CXV, 1; Chem. Centr. 1864, 223. — (4) Arch. Pharm. [2] CXIV, 219; Chem. Centr. 1863, 1023.

## Mineralwasser.

Chlornatrium . . . .	24,967	Schwefels. Ka
Chlorlithium . . . .	0,001	„ Nat
Chlormagnesium . . . .	0,346	„ Str
Eisen- und Aluminium-		„ Ka
chlorid . . . .	0,009	Kohlensäure
Brommagnesium . . . .	0,001	Summe . .

Eine Mutterlauge dieses Wassers von 100 Gew. ergab einen Bromgehalt von 0,001 Pfund derselben konnten 12 Gran Chlorcalcium gewonnen werden, während Rubidium darin nicht nachweisbar war.

Das Wasser der Therme von Wildbad-Elbling (1) analysirt worden. Es zeigte eine Temperatur von 47°,8, ein spec. Gew. = 1,000335 und Spuren von Rubidium, Cäsium (2), Magnesium, Fluor, Titansäure und Arsen) in 10000 Theilen.

Schwefels. Kali . . . .	0,135	Kohlens. Mag
„ Natron . . . .	2,085	„ Eisen
Chlornatrium . . . .	0,428	Phosphors. T
Chlorlithium . . . .	0,027	Kieselsäure .
Kohlens. Kalk . . . .	0,195	Summe . .

F. Podzimek und J. Travniczel haben das Wasser der Schwefelwasserstoffquelle im Sauboden (bei Wien) untersucht. Die Temperatur derselben (27. März 1863) bei einer Lufttemperatur von 10° C. einer Tiefe von 4 bis 5 Fufs = 33,6° C. 10000 CC. des Wassers enthielten (nebst Kohlensäure und Phosphorsäure) :

### a. fixe Bestandtheile :

Schwefels. Kalk . . . .	9,322	Kohlens. Kal
Schwefels. Strontian . .	0,153	Kohlens. Mag
Schwefels. Kali . . . .	0,447	Kohlens. Nat
Schwefels. Natron . . . .	1,559	Eisenoxyd .
Chlornatrium . . . .	3,539	Thonerde .
Chlorlithium . . . .	0,029	Kieselsäure .
Chlormagnesium . . . .	2,146	Summe . .

(1) Wien. Acad. Ber. XLVIII (2. Abth.), 271; 464. — (2) Bezüglich der von Ulrik angewandten Methode, Cäsium aus größeren Mengen des Wassers darzustellen, vgl. die Abhandl. — (3) Wien. Acad. Ber. XLVIII (2. Abth.), 399.



**b. flüchtige Bestandtheile :**

Kohlensäure		Schwefelwasserstoff	Organ. Subst.	Summe
halbgebund.	frei			
0,690	0,628	0,1246	0,892	1,8296.

100 Vol. der in der Quelle aufsteigenden Gase A. und 100 Vol. der im Wasser absorbirten Gase B. (bei 1 Meter Druck auf 1000 CC. Wasser 90 CC. betragend) enthalten :

	Kohlensäure	Schwefelwasserst.	Sauerst.	Wasserst.	Stickst.	Summe
A.	1,08	0,69	—	2,44	95,84	100.
B.	87,20	6,17	8,82	0,26	48,05	100.

Dauabräue (1) fand in 10000 Theilen des Wassers A. der alten und B. der neuen Quelle bei Johannesbrunn in der Nähe von Wigstadt und Troppau :

	A.	B.
Temperatur . . .	8°,75	10°
Spec. Gew. bei 18°,7	1,000548	1,00167
Schwefels. Kali . . . . .	0,2691	0,1775
Chlorkalium . . . . .	0,0018	0,0054
Kiesels. Kali . . . . .	0,0187	0,1010
„ Natron . . . . .	0,0498	0,0160
Phosphors. Natron . . . . .	0,0075	0,0112
Kohlens. Natron . . . . .	0,9269	0,8599
„ Ammoniak . . . . .	Spur	0,1240
„ Kalk . . . . .	8,5047	4,5625
„ Magnesia . . . . .	0,8694	0,1678
„ Eisenoxydul . . . . .	0,5622	0,6054
Org. Stoffe, in Wasser lösl.	1,0687	4,8880
N-haltig { in Wasser unlösl.	1,4640	2,0980
Freie Kohlensäure . . . . .	26,8142	28,8077
	<hr/> 35,5425	<hr/> 37,4244.

Beide Quellen enthalten auch Spuren von Mangan-oxydul, A. auch von Lithion und Nickeloxydul.

Nach J. Redtenbacher (2) sind in 10000 Theilen Wasser des Johannisbades enthalten :

(1) Vierteljahrsschr. pr. Pharm. XII, 481. — (2) Aus Canstatt's Jahresber. über d. Fortschr. d. Pharm. u. verw. Wissensch. in Arch. Pharm. [2] CXIV, 274.

## Mineralwasser.

Schwefels. Kali . . .	0,01581	Kohlens. Mang
Schwefels. Natron . . .	0,19668	Kohlens. Magn
Chlornatrium . . . .	0,04680	Kieselsäure
Kohlens. Natron . . .	0,40694	Organische Su
Phosphors. Natron . .	0,08791	Verlust
Kohlens. Kalk . . . .	0,71462	
Kohlens. Strontian . .	0,00322	Halbgebunden
Kohlens. Eisenoxydul .	0,00642	

Rag sky (1) hat das Wasser des Carlsbader Sprudels analysirt und ist zu Resultaten gelangt, welche mit den von Berzelius erhaltenen übereinstimmen. Die Analyse ergab in Theilen :

Schwefels. Kali . . .	0,1636	Kohlens. Stront
Schwefels. Natron . .	2,8721	Kohlens. Magn
Kohlens. Natron . . .	1,8619	Phosphors. Tho
Chlornatrium . . . .	1,0306	Kohlens. Eisen
Kohlens. Kalk . . . .	0,2978	Kohlens. Mang
Fluorcalcium . . . .	0,0086	Kieselsäure
Phosphors. Kalk . . .	0,0002	Summe . . .

O. L. Erdmann (3) knüpft an diese Untersuchungen Betrachtungen über den Kaligehalt des Carlsbader Wassers. Berzelius konnte im Wasser selbst kein Kali nachweisen, während Er im Sprudelstein *Fluorkieselkalium* fand. Später fand Göttl (1856) im Sprudel 1,22 Grm. Kali in 1000 Grm. Wasser und jetzt auch die oben notirte Quantität. Erdmann schließt aus dem Schanken des Kaligehaltes im Sprudel, dass ein Schwanken des Kaligehaltes im Sprudel nicht erhielt auch beim Auflösen einer (aus einer Lösung stammenden) Probe des Sprudelsteins einen Rückstand von Fluorkieselkalium, welches mit Salzfelsäure Fluorwasserstoff entwickelte, mit

(1) Aus der Festgabe für die Carlsbader Naturforscherversammlung 1862. „Carlsbad, Marienbad, Franzensbad und ihre Umgebungen“ in J. pr. Chem. LXXXVIII, 378; Chem. Centr. 1863, 1863, 600. — (2) Gilb. Ann. (1823) LXXIV, 113. — (3) LXXXVIII, 378 u. LXXXIX, 185.

Mineral-  
wasser.  
Deutsche.

blauen Glases vor der Bunsen'schen Gasflamme deutlich auf Kali reagirte und außerdem noch mit Chlorplatin Kaliumplatinchlorid lieferte. Eine andere Probe jedoch (mehrere Pfunde) in Salzsäure gelöst gab ein abweichendes Resultat. Der gelatinöse Rückstand liefs unter dem Mikroscope ein Aggregat von Krystallnadeln erkennen, welches ebenfalls mit Schwefelsäure Fluorwasserstoff entwickelte, enthielt jedoch *kein* Kali, sondern *neben viel Kalk nur Natron*. Er war also ein Gemenge von Kieselfluornatrium neben viel Fluorcalcium.

A. Felix (1) hat eine bei Csíz im Gömörer Comitate neu aufgefundene Soolquelle chemisch untersucht. Das Wasser, welches beim Schöpfen einen chlorähnlichen Geruch wahrnehmen liefs, enthielt in 100 Gewichtstheilen :

Gesamtmenge fester Bestandtheile . . . 1,980400.		Kohlens. Kalkerde . . . 0,012107
Chlornatrium . . . 1,733870		Kohlens. Magnesia . . . 0,005462
Chlorkalium . . . 0,042834		Kohlens. Eisenoxydul . . . 0,000699
Chlorcalcium . . . 0,073392		Kiesels. Thonerde . . . 0,012475
Chlormagnesium . . . 0,077466		Phosphors. Kalk . . . 0,001616
Jodmagnesium . . . 0,009180		Schwefels. Natron . . . 0,002417
Brommagnesium . . . 0,000414		Kieselsäure . . . 0,002126
Chlorammonium . . . Spuren		Organische Substanz . . . 0,000776
Ferner : Quellsäure und Verlust . . . . .		Summe . . . . . 1,974834.
Halbgebundene und freie Kohlensäure . . . . .		0,005566
		0,009092.

Slavonische.

A. Kauer (2) analysirte die Lippiker jodhaltigen Natronquellen, welche  $\frac{1}{2}$  Stunde vom Orte Lippik in Slavonien im Thale des Pakraflüschens entspringen, und zwar A. das Wasser des Csardakenbades von 42°,5; B. das des Bischofsbades 47°,5; C. des allgemeinen Bades 45° und D. des Extrabades 31°. 10 Liter des Wassers enthielten :

(1) Jahrb. d. k. k. geol. Reichsanstalt XIII, Nr. 4, 533. — (2) Aus Wien. Acad. Ber. XLVII (2. Abth.), 101 in Chem. Centr. 1868, 607.

# Mineralwasser.

	A.	B.
Schwefels. Kali . . . .	1,980	1,964
Schwefels. Natron . . . .	2,134	2,180
Chlornatrium . . . .	6,566	6,522
Jodnatrium . . . .	0,040	0,039
Kohlens. Natron . . . .	12,040	12,312
Kohlens. Magnesia . . . .	0,550	0,522
Kohlens. Kalk . . . .	1,324	1,250
Eisenoxyd und Thonerde	0,033	0,050
Kieselsäure . . . .	0,500	0,475
Lithion . . . .		qualitativ nach
Summe d. fixen Bestandth.	25,117	25,264
Kohlensäure, gesammte .	14,960	13,530
Ganz und halbgebundene	11,744	11,870
Freie Kohlensäure . .	3,216	1,660

Im entweichenden Gase waren entha

Kohlensäure . . . . .	4
Stickstoff . . . . .	1
Schwefelwasserstoff . . . . .	1

H. F. Kuiper (1) analysirte W  
Brunnen der Colonie Veenhuizen. Bei s  
Farbe war das Wasser ohne besondere  
wickelte beim Erhitzen so wenig Gas, d  
stimmt werden konnte und besafs ein  
1,00064 bei 14,5°. Es enthielten 10 Liter

Chlor . . . . .	0,1945	Magnesium
Schwefelsäure . . . .	0,1404	Calcium .
Phosphorsäure . . . .	0,0065	Eisenoxyd u
Kieselsäure . . . . .	0,0115	Organische
Natrium . . . . .	0,0700	Anorganisch
Kalium . . . . .	0,0029	Suspendirte

P. J. Maier (2) analysirte A. das  
tesischen Brunnens in der Kampong Pasa  
rang und B. Wasser aus dem Bohrbrunn  
Ringmauer des römisch-katholischen Waise  
rang. 100 Grm. Wasser enthielten :

(1) Scheik. Onderz. III. deel, tweede stuk, Onder  
kundig Tijdschrift voor Nederlandsch Indië, Deel

Mineral-  
wasser.  
Nieder-  
ländisch-  
Indische.

	A.	B.
Kohlens. Natron . . . . .	0,02275	0,02191
Kohlens. Kalkerde . . . . .	0,00290	0,00211
Kohlens. Magnesia . . . . .	0,00057	0,00059
Schwefels. Kali . . . . .	0,00187	0,00508
Schwefels. Natron . . . . .	0,00468	0,00108
Chlornatrium . . . . .	0,01334	0,00785
Chlormagnesium . . . . .	Spur	0,00181
Kieselsäure . . . . .	0,00096	0,00175
Thonerde mit Spuren von Eisenoxyd }	—	0,00058
Summe . . . . .	0,04652	0,04219.
Kohlensäure und organ. Stoffe unbestimmt	unbest.	
Schwefels. Kalk, Ammoniak, Phosphorsäure, Schwefelwas- serstoff u. s. w. }	Spuren	Spuren.

P. J. Maier (1) analysirte zwei Mineralwasser, welche in der Nähe der Kampong Tjablong, am linken Ufer des Flusses Tjie-Bago (Niederländisch Indien) aus Trachyt nebeneinander hervorberechen. A. Den sogenannten Kalkbrunnen; Temperatur = 37°, spec. Gew. = 1,0014 bei 26,5°. B. Den sogenannten Stahlbrunnen; Temperatur = 40°, spec. Gew. = 1,0012 bei 26,5°. 100 Gewthle. Wasser enthielten :

	A.	B.
Kohlens. Natron . . . . .	0,02075	0,02822
Kohlens. Kalkerde . . . . .	0,01803	0,01167
Kohlens. Magnesia . . . . .	0,00904	0,01399
Kohlens. Eisenoxydul . . . . .	—	0,00127
Schwefels. Kali . . . . .	0,00432	—
Chlornatrium . . . . .	0,03184	0,03047
Chlorkalium . . . . .	0,00524	0,00446
Kieselsäure . . . . .	0,01213	0,01399
Thonerde . . . . .	} 0,00036	0,00069
Eisenoxyd . . . . .		—
Summe . . . . .	0,10170	0,10476
Kohlensäure . . . . .	unbestimmt	unbest.
Schwefelwasserstoff . . . . .	Spur	Spur
Organ. Materie und Phosphorsäure	Spur	Spur

(1) Natuurkundig Tijdschrift voor Nederlandsch Indië, Deel XXIV, 429.

A. Scharlée (1) untersuchte neunundseersorten der Residentschaft Pekalongan in Indien, jedoch wesentlich qualitativ.

Die geognostischen, technischen und ehhältnisse der Thermen von Bourbonne-lesdissement de Langres, Haute-Marne) sind fassenden Abhandlung von Drouot (2) zu worden.

J. Nicklès (3) bemerkt, dafs das Minittel in den Vogesen ärmer an Fluor u als das des benachbarten Contrexéville sei.

In den beiden Quellen „Duhamel“ und zu Sail-lès-Châteaumorand (Loire) wies J einen Gehalt von Cäsium und Rubidium na

A. Béchamp (5) hat das Wasser d Boulou im Departement der östlichen Pyre Die Temperatur desselben ist 17,5°, das 1,0052 bei 15°. Es hinterläfst beim Eindamp bei 130° getrockneten Rückstand. 1000 CC enthielten :

Kohlensäure . . . . .	5,50170	Kalkerde . . .
Schwefelsäure . . . . .	0,00520	Magnesia . . .
Salpetersäure . . . . .	Spur	Thonerde . . .
Arsensäure . . . . .	Spur	Eisenoxydul . .
Phosphorsäure . . . . .	0,00087	Manganoxydul .
Borsäure . . . . .	Spur	Kupferoxyd . . .
Kieselsäure . . . . .	0,07850	Kobalt u. Nickel .
Chlorwasserstoff . . . . .	0,54950	Schwefels. Bar .
Kali . . . . .	0,04189	Organische Sul .
Natron . . . . .	1,84172	Summ
Lithion . . . . .	Spur	

(1) Natuurkundig Tijdschrift voor Nederlandsch I 257 ff. — (2) Ann. min. III, 1 ff. — (3) J. pharm (4) J. pharm. [8] XLIV, 276. — (5) Compt. rend. 1868, 246; J. pr. Chem. XC, 64; Chem. Centr. 1868

Mineral-  
wasser.

Nach einer Analyse des Mineralwassers von Dinan (Côtes-du-Nord) von Malaguti (1) enthält dieses in 1 Liter (bei 15°) :

Schwefels. Kalk . . . . .	0,005416
Schwefels. Magnesia . . . . .	0,000924
Schwefels. Kali . . . . .	0,002950
Chlornatrium . . . . .	0,032890
Chlorkalium . . . . .	0,013030
Zweifach-kohlens. Natron . . . . .	0,055033
"      "      Kalk . . . . .	0,026040
"      "      Magnesia . . . . .	0,004119
"      "      Eisenoxydul . . . . .	0,013813
"      "      Manganoxydul . . . . .	0,002732
Kiesels. Magnesia, suspendirt . . . . .	0,018059
Phosphors. Eisenoxydul . . . . .	0,000150
Arsens. Eisenoxydul . . . . .	0,000078
Kieselsäure . . . . .	0,001834
Freie Kohlensäure . . . . .	0,059096
Stickstoffhaltige organ. Substanz . . . . .	0,002600
Lithion (im Spectrum nachgewiesene) Spuren	
Summe . . . . .	0,238764.

Italienische.

Or. Silvestri (2) hat die beiden Mineralquellen des Monte-Catino im Toskanischen, nämlich A. die Nuova acqua dell' oliva und B. die Acqua del salute analysirt. 1000 Gewthle. enthielten :

	A.	B.
Festen Rückstand . . . . .	9,9150	9,5685
Zweifach-kohlens. Kalk . . . . .	0,3228	0,2007
"      "      Magnesia . . . . .	0,1126	0,1240
"      "      Eisenoxydul . . . . .	0,0086	0,0000
Schwefels. Kalk . . . . .	0,3252	0,6960
"      Kali . . . . .	0,0787	0,1193
"      Natron . . . . .	2,8298	0,0000
Chlornatrium . . . . .	6,2109	8,8489
Chlormagnesium . . . . .	0,1258	0,1697
Bromüre } . . . . .	Spur	Spur
Jodüre } . . . . .		
Fluorüre } . . . . .		

(1) Bull. soc. chim. V, 456; J. pharm. [3] XLIV, 381; Chem. Centr. 1864, 575. — (2) Aus : Rendi-conto de' lavori eseg. nel lab. di chim. di Pisa III, 37, 1863 in J. pharm. [3] XLV, 107.

Ausführliche und umfassende chemische Untersuchungen der Brunnen- und anderer Wasser in und um Dorpat hat C. Schmidt (1) ausgeführt.

Meteoriten.  
Allgemeines.

Einen auf die Fallzeit gegründeten Beweis des kosmischen Ursprungs der Sternschnuppenschwärme bespricht H. A. Newton (2).

J. F. Julius Schmidt (3) macht in einem Sendschreiben an Haidinger Mittheilungen über ein von Ihm am 18. Oct. 1863 zu Athen theilweise teleskopisch beobachtetes glänzendes Meteor, wozu Haidinger (4) noch einige Bemerkungen liefert.

Reinhold v. Reichenbach (5) stellt in allgemeinerer und exacter Form Betrachtungen an über die Erzeugung von Wärme und Licht, so wie über das Phänomen des Zerplatzens der Meteoriten, wenn sie die Atmosphäre mit planetarischer Geschwindigkeit durchziehen. Er schließt, daß (wenn man mit  $M$  die Masse eines Meteoriten, mit  $V$  seine relative kosmische Geschwindigkeit beim Eintritt in die Atmosphäre und mit  $g$  die Beschleunigung der Schwere in der Nähe der Erdoberfläche bezeichne, dagegen mit  $v$  die durch den Luftwiderstand erzeugte geringere Geschwindigkeit an einem Orte in der Atmosphäre) die mechanische Wirkungsgröße  $W$ , welche lediglich zur Compression der im Wege liegenden Luftsäule verwendet worden sei, sich aus der Differenz der lebendigen Kräfte

(1) Die Wasserversorgung Dorpat's, eine hydrologische Untersuchung. Dorpat 1863; besonderer Abdruck aus dem Archiv für die Naturk. Liv-, Esth- und Kurlands [1] III, 205-420. — (2) Sill. Am. J. [2] XXXVI, 145. — (3) Wien. Acad. Ber. XLVIII (2. Abth.), 551. — (4) Ebendas. 559. — (5) Pogg. Ann. CXIX, 275.



derselben Masse an jenen verschiedenen Orten ergebe. Allgemeines.  
Es findet sich demnach für diese Wirkungsgröße :

$$W = M \frac{V^2}{2g} - M \frac{v^2}{2g} = M \left( \frac{V^2 - v^2}{2g} \right)$$

oder für das mechanische Wärmeäquivalent derselben (wenn die Wirkungsgröße Einer Wärmeeinheit  $k = 424$  Meter Kilogrm. angenommen wird) :

$$\frac{W}{k} = \frac{M}{k} \frac{(V^2 - v^2)}{2g} = w.$$

Um die Intensität auszudrücken, welche diese Wärmequantität  $w$  in den bei der Entwicklung derselben betheiligten Massen erzeugt, setzt Reichenbach zunächst voraus, daß die ganze Menge von Wärme sich in der comprimierten Luftsäule und dem Meteoriten theile und beide auf gleiche Temperatur  $T$  bringe, so daß, wenn  $s$  die spec. Wärme der Meteoritenmasse  $M$ , wenn ferner  $s$ , die der Luftsäule vom Gew.  $L$  ausdrückt :

$$\frac{M}{k} \cdot \frac{(V^2 - v^2)}{2g} = sMT + s,LT \text{ oder } T = \frac{M(V^2 - v^2)}{2gk(Ms + Ls,)} ^\circ \text{C ist;}$$

oder, wenn darin für  $L$  der Ausdruck  $a f \lambda$ , in welchem  $a$  der Weg, welchen der Meteorit innerhalb der Atmosphäre bereits durchlaufen hat und  $\lambda$ , die mittlere Dichte der Luft in diesem Raume,  $f$  der größte Querschnitt des Meteoriten ist, mit dem Bemerken substituirt wird, daß der Weg  $a$ , welcher von einer Masse  $M$  vom Querschnitt  $f$  innerhalb einer Atmosphäre von mittlerer Dichte  $\lambda$ , zurückgelegt wird, auch durch die Formel :

$$a = \frac{2M}{\varphi f \lambda} \cdot \log \text{nat} \frac{V}{v},$$

(wobei  $\varphi$  den Coëfficienten bedeutet, mit welchem der Querschnitt  $f$  zu multipliciren ist, um den Widerstand auf irgend eine krumme Oberfläche zu reduciren) ausgedrückt werden kann, so wird

$$T = \frac{V^2 - v^2}{2gk \left( s + \frac{2s,}{\varphi} \log \text{nat} \frac{V}{v} \right)} ^\circ \text{C.}$$

**Allgemeines.** In diesem Ausdruck erscheint die erreichte Temperatur unabhängig von der Masse des Meteoriten, aber bedingt durch den Verlust an seiner planetarischen Geschwindigkeit.

An speciellen Beispielen erörtert Reichenbach, daß die bei Meteoritenfällen beobachteten Wärme- und Lichterscheinungen in dem Widerstande der atmosphärischen Luft allein schon ihre völlig ausreichende Erklärung finden; selbst dann noch, wenn das Meteor ohne Steinfall die oberen Regionen der Atmosphäre durchzieht. Aus Seinen Untersuchungen über ein Maximum der Wärme- und Lichteffecte (indem Er jenen Ausdruck für  $T$  nach  $v$  differentiirt) gelangt Er zu dem Resultate, daß die Temperatur des Meteoriten am höchsten ist, wenn seine Geschwindigkeit fast auf die Hälfte (der ursprünglichen, vor dem Eintritt in die Atmosphäre gehabt) gesunken; ferner, daß die Temperatur anfangs rasch steigt, um gegen das Ende der Bahn durch die Atmosphäre kurz vor dem Herabstürzen des Steins etwa auf  $\frac{1}{4}$  des Temperaturmaximums zu sinken.

Im Gegensatz zu diesen für die Temperaturintensität günstigsten Voraussetzungen, führt Reichenbach seine Rechnungen auch für den entgegengesetzten Fall durch, und zwar, indem Er annimmt, daß die durch rasche Compression der Luftmassen entstehende Wärme in Folge höchst lebhafter Ausstrahlung fortwährend eben so schnell verloren gehe, als sie von Neuem erzeugt werde. Er gelangt so und mit Rücksicht auf die am Erdboden und in der Höhe des Meteors stattfindenden Temperaturdifferenzen zu einer Gleichung, aus welcher folgt, daß die momentan erzeugte meteorische Temperatur fast allein von der kosmischen Geschwindigkeit abhängt und ganz unabhängig von der veränderlichen Dichte der oberen Luft ist, so daß es fast gleichgültig wird, ob sich der Meteorit in einer höheren oder niedrigeren Luftschicht fortbewege, es nur darauf ankommt, in *welchem Verhältnisse* ein gewisses Luftvolum verdichtet werde, nicht aber, *welchen Dichtig-*

*keitszustand* es ursprünglich gehabt habe, bestimmte Temperaturerhöhung momentan bracht werde.

Daran knüpft Reichenbach noch über die bei Beobachtung von Meteoriten optischen Täuschungen, wie durch Ver Verbrennung von durch starken Luftdruck peratur zerstreute Massentheilchen des Phänomen umfangreicher erscheine, als Steine ihren Dimensionen nach *a priori* s

Das Zerplatzen von Meteorsteinen bei Reichenbach einfach durch den Luftchen sie beim Durchgang durch die Atmosarischer Geschwindigkeit erleiden. Er wenn man eine Geschwindigkeit des Me Meilen pro Sec. in einer Luftschicht von der Luft am Erdboden voraussetzt (wie Höhe von 2,4 Meilen wirklich vorhanden druck gegen den Meteoriten für den Quader betragen würde, und daß unter solcher Annahme, daß ein Steinmeteorit in einer Höhe von 1 bis 2 Meilen über der zu zerplatzen pflegt, während Meteoreisen Verhältnissen als Ganzes zur Erde gelang wahrscheinliches in sich einschliesse.

Ueber die Bedeutung des Studiums d Allgemeinen hat sich N. St. Maskelprochen. Derselbe (2) beschreibt auch fall von Butsura in Indien vom 12. M 5 Steine an vier verschiedenen Localität zar, Piprassi, Chireya und Bulloah an d des Gundukflusses, zweiundvierzig Meilen

(1) Phil. Mag. [4] XXV, 46; auch Sill. Am. J  
(2) Ebendas. 50.

~~Allgemeines~~ Goruckpur) fielen, welche im Britischen Museum aufbewahrt werden.

Maskelyne (1) giebt ferner auch Beschreibungen der Meteoriten von Perth, Parnallee, Durala, Nellore, Dhenagur, Mhow, Moradabad, Pawlograd, Pleskowitz und Wiborg; ferner (2) von denen von Khiragurh und Mane-gaum.

Nachrichten über den am 3. Febr. 1860, 15 Minuten vor Mittag in der Nähe von San Giuliano vecchio bei Alessandria geschehenen Meteoritenfall (3) giebt auch A. Schrauf (4).

Das im vorigen Jahresbericht S. 825 bereits angekündigte Verzeichniß der im mineralogischen Museum der Universität zu Berlin enthaltenen Meteoriten hat G. Ross (5) auch in erweiterter Form mit den bis Ende Februar 1863 aufgenommenen Erwerbungen veröffentlicht.

Bestätigend Auerbach's (6) Mittheilungen über die chemische Untersuchung der Meteoriten von Tula vergl. Jahresbericht f. 1862, 831.

Unter-  
suchung  
einselner  
Meteoriten.  
In Europa  
gefallene.

Wöhler und W. Wicke (7) beschreiben eine fast 82 Pfund schwere, unregelmäßig polyëdrische Meteoreisenmasse, welche in einem Sandsteinbruche auf dem Bückeberge bei Oberkirchen (Schaumburg) 15 Fuß tief unter der Oberfläche und 10 Fuß oberhalb der Sandsteinbänke gefunden wurde. Eine angeschliffene und polirte Fläche zeigte nach dem Anätzen die Widmannstätten'schen Figuren von großer Auszeichnung. Die Oberfläche ist stark in braunes und schwarzes Eisenoxydhydrat umgewandelt und überall schwitzen aus derselben Tropfen von

(1) Phil. Mag. [4] XXV, 487. — (2) Ebendas. XXVI, 184. —  
(3) Vgl. Jahresber. f. 1862, 828. — (4) Pogg. Ann. CXVIII, 361. —  
(5) Ebendas. 418. — (6) Ebendas. 863. — (7) Nachr. v. d. Georg-Augusta-Univ. u. d. k. Gesellsch. d. Wissensch. zu Göttingen 1863, 564; Pogg. Ann. CXX, 509; Ann. Ch. Pharm. CXXIX, 231; Chem. Centr. 1844, 224; Bull. soc. chim. VI, 139.

Eisenchlorür, stellenweise auch an der Luft tief grün bleibende Tropfen von Nickelchlorür aus. Auf der Schnittfläche wurden längliche Körper von Schwefeleisen und schwarze, nicht metallglänzende Punkte von (wahrscheinlich) Chromeisenstein, wie auch im reflectirten Sonnenlichte glänzende parallele Linien bemerkt. Dieses Meteoreisen verhält sich ganz passiv, reducirt nach Tagen noch kein Kupfer aus dessen Salzen und löst sich langsam und ohne Rückstand in Salzsäure. Das spec. Gew. beträgt 7,12. Die Analyse ergab :

Fe	Ni + Co	P	Summe
90,96	8,01	0,64	99,60.

Ueber den um die Mitte Juli 1766 gefallenen Meteoriten von Albaroto im Modenesischen, welcher von Domenico Troili zuerst beschrieben (1766), später (1798 und 1819) von Chladni, von Ende (1804) und (1819) auch von D. Brewster erwähnt wird, und von welchem 1862 Hoernes eine 13,31 Grm. schwere Probe des im Museum der Universität zu Modena aufbewahrten Stückes erhielt, hat Haidinger (1) Mittheilungen gemacht. Das Stück ist von tuffartiger Beschaffenheit, von dunkelgrauer Farbe und schließt zahlreiche kugelige Concretionen von grau-lichgrüner Farbe (wie Chladnit von Bishopville oder Piddingtonit von Stralka) und solche von dunkelgrauer bis schwarzer ein. Metallisches Eisen und Schwefeleisen (2) sind sichtlich durch die Masse zerstreut, und geben dem Stein Aehnlichkeit mit dem von Benares, Trenzano oder Weston. Das spec. Gew. fand Haidinger = 8,344 (15° R.).

(1) Instit. 1868, 272. — (2) Haidinger nennt das in Meteoriten vorkommende Eisensulfuret „Troilit“ und characterisirt es folgendermaßen: Es ist amorph, in der Grundmasse der Meteoriten eingesprengt, von Metallglanz und bronzefarben, von schwarzem Strich, einer Härte = 4,0 und vom spec. Gew. 4,5 bis 4,6. Zusammensetzung: FeS (über die Zusammensetzung dieses Körpers vgl. Rammelsberg's Untersuchungen Jahresber. f. 1862, 194).

Unter-  
suchung  
einzelner  
Meteoriten.

Nach Mittheilungen Grewingk's berichtet G. Rose (1) über zwei Meteoritenfälle. Der eine, am 2. Juni 1863, Morgens 7 Uhr beobachtete, geschah unter Brausen und heftiger Detonation auf dem Gute Buschhof bei Jacobstadt in Kurland und lieferte einen  $12\frac{1}{2}$  Russ. Pfund schweren Stein, welcher  $1\frac{1}{2}$  Fuß tief in den Boden eingeschlagen war und Aehnlichkeit mit dem 1855 auf der Insel Oesel gefallenen zeigt. — Der zweite ereignete sich am 8. Aug. 1863 Mittags  $12\frac{1}{2}$  Uhr beim Pastorat Pillistfer im Fellinschen Kreise Nord-Livlands an acht verschiedenen Punkten. (Kurla-Krug und Heuschlag des Ankoma-gesindes auf dem Gute Cabbäl, Badstube Pöllenikko, Gesinde Takki, Hofsfeld des Gutes Wolmarshof (2 Steine), Dorf Unnakfer und Gesinde Wahhe). Von den gefallenen Steinen sind bis jetzt drei aufgefunden, nämlich 1) der Ankoma-Stein von 28,77 Pfund absolutem und 3,663 spec. Gew., mit matter und dünner schwarzer Rinde, 2) der Kurla-Stein mit ähnlicher Rinde wie der vorige, von 16,79 Pfund absolutem und 3,620 spec. Gew. und 3) der Wahhe-Stein mit glänzender irisirender Rinde mit gegen  $\frac{1}{2}$ “ tiefen Löchern und von 3,626 Pfund absolutem und 3,565 spec. Gew.

Auch will man zwölf Meilen weiter südlich vom Dorfe Unnakfer am 8. Aug., 1 Uhr Mittags beim Schlosse Ermes zwei Meteoriten ohne Geräusch in den Awoting-Moor haben einschlagen sehen, worüber weitere Mittheilungen fehlen.

Haidinger (2) giebt weitere Nachrichten über den Meteoriten von Bachmut (3) mit der Bemerkung, daß das von R. P. Greg in der Allan'schen Sammlung bemerkte und von diesem dem Wiener Hof-Mineraliencabinet mit-

(1) Berl. Acad. Ber. 1863, 441; Pogg. Ann. CXX, 619. — (2) Wien. Acad. Ber. XLVI (2. Abth.), 307. — (3) Vgl. Jahresber. f. 1862, 830. Wöhler's Untersuchungen dieses Meteoriten sind auch ausführlich in Wien. Acad. Ber. XLVI (2. Abth.), 302 enthalten.

getheilte Stückchen von 11,485 Grm., für welches Dieser den 19. Mai 1826 als Datum des Falles angegeben und welches ebenfalls im Gouvernement Jekaterinoslaw aber im District Paulowgrad gefunden worden sein soll, wahrscheinlich von Bachmut stamme und der Stein von Paulowgrad noch zu suchen sei.

Unter-  
suchung  
einzelner  
Meteoriten.

Die Beschreibung eines Meteoreisens, über welches Haidinger in der Sitzung der Wiener Academie vom 24. Juli 1862 berichtet hat, und welches 1854 am rechten Ufer der Wolga im District Zarizin, Gouv. Saratow in Rußland (dreißig deutsche Meilen von Sarepta) gefunden wurde, giebt auch F. A. Genth (1).

Wie Wöhler (2) in dem Meteoriten von Bokkefeld im Capland, fand auch Roscoe (3) organische, dem Könnit ähnliche Substanzen und freien, mit Schwefelkohlenstoff susziehbaren Schwefel im Meteoriten von Alais.

Ch. T. Jackson (4) beschreibt eine ihm von John B. Hoffmann irrthümlich als eine natürliche Silberlegirung zugesandte Meteoreisenmasse, welche im Territorium der Dakota-Indianer auf der Oberfläche gefunden worden ist. Das von einer etwa 100 Pfund schweren Masse abgeschlagene Stück, welches ihm zur Untersuchung vorlag, wog zehn Pfund und zehn Unzen; polirt erschien es silberartig und liefs sich bis auf eine stahlähnliche Kruste leicht sägen und feilen. Angeätzt zeigte es keine Widmannstätten'schen Figuren, sondern nur Andeutungen einer schaligen Structur. Gegen Salpetersäure verhielt es sich passiv. Steinige Antheile konnten nicht beobachtet werden. Die Analyse ergab bei zwei Proben :

In Amerika  
gefallene.

(1) Sill. Am. J. [2] XXXVI, 150. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1860, 849. — (3) Phil. Mag. [4] XXV, 319 aus Proceedings of the Literary and Philosophical Soc. of Manchester, Febr. 24, 1863; Chem. Centr. 1863, 718. — (4) Sill. Am. J. [2] XXXVI, 259; Bull. soc. chim. VI, 189; Chem. Centr. 1864, 334; J. pr. Chem. XCII, 240.

	Fe	Ni	En	P	Co	Cr	Cl	C	Summe
a.	91,785	6,582	0,068	0,010	Spur	Spur	0,000	0,000	98,840
b.	91,785	7,080	0,068	0,010	Spur	Spur	0,000	0,000	98,888

Das spec. Gew. wurde = 7,952 gefunden.

Ueber dieselbe Meteoreisenmasse berichtet auf Grund von Jackson's Mittheilungen auch Haidinger (1).

Brush (2) hat das Meteoreisen von Tucson, Arizona, chemisch untersucht. Mit der Loupe betrachtet erscheint das Eisen von kleinen Höhlungen, die mit einem Silicat ausgefüllt sind, punktirt. Das spec. Gew. ist = 7,29. Das nicht passive Eisen (3) in Säure gelöst hinterläßt einen Rückstand, welcher unter dem Mikroskop beobachtet aus Schreibersit und einem, in rundlichen Körnern auftretenden, milchweißen, durchscheinenden und theilweise farblosen, durchsichtigen Minerale bestand, welches nach seinem Löthrohrverhalten Olivin zu sein schien.

Die Zusammensetzung des Meteoriten ist :

Fe	Ni	Co	Cu	P	SiO <sub>2</sub>	FeO <sup>*)</sup>	CaO	MgO	Cl, S, Cr	Summe
81,56	9,17	0,44	0,08	0,49	2,68	0,12	1,16	2,42	Spuren	99,08.

<sup>\*)</sup> Mit einer Spur von Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Der unlösliche Rückstand betrug 0,1855 Grm. von 4,3767 angewandter Substanz = 4,24 pC. und enthielt 0,159 Grm. SiO<sub>2</sub>, 0,0054 FeO, 0,0028 CaO und 0,0168 MgO mit Spuren von Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, nachdem aller Schreibersit entfernt worden war.

Haidinger (4) beschreibt ein Ibm von J. D. Whitney zugesandtes Stück Meteoreisen desselben Fundortes und giebt dazu Abdrücke der polirten und geätzten Schnittflächen.

(1) Pogg. Ann. CXIX, 642; Jahrb. Min. 1864, 71. — (2) Sill. Am. J. [2] XXXVI, 152 aus Bd. III der Proceedings of the California Academy of Natural Sciences. — (3) Es bedeckte sich in einer Kupfervitriollösung mit metallischem Kupfer. — (4) Wien. Acad. Ber. XLVIII (2. Abth.), 301.



H. Wichelhaus (1) untersuchte das Meteorisen von der Hacienda St. Rosa in Mexico, welches wegen seines Mangels an Widmannstätten'schen Figuren und seines Auftretens in individualisirten, an der hexädrischen Spaltbarkeit kenntlichen Massen dem von Brannen und Claiborn ähnlich (2) ist. Es wurde als positiver Pol (einem als negativen Pol dienenden Platinblech gegenüber) einer electrischen Kette in mäßig starker Salzsäure gelöst. Der in Salzsäure unlösliche Rückstand von 1,262 pC. wurde von Salpeter-Salzsäure angegriffen und als Phosphornickel-eisen angesehen. Es wurde gefunden a. in der Lösung, b. im Rückstand; aufs Ganze berechnet :

	Fe	Ni	Co	P	Summe
a.	95,540	2,902	0,532	0,868	99,842
b.	0,532	0,361	0,018	0,178	1,089
					<hr/> 100,931.

Untersuchung einzelner Meteoriten. In Amerika gefunden.

G. Rose (3) beschreibt einen Ihm von Domeyko zugesandten Meteoriten von der Sierra de Chaco in Chile als dem von Hainholz (4) sehr ähnlich. Der Stein enthält Nickeleisen, Magnetkies, Olivin und Augit, schwitst aber keine Eisenchloridtropfen aus. Rose nennt derartige Meteoriten, welche wie diese aus ziemlich gleichen Mengen Metall und Silicaten bestehen, „Mesosiderit.“

Ueber einen am 11. August 1863 zwischen 11 und 12 Uhr Mittags bei der Ortschaft Sthythal, wenige engl. Meilen nördlich von der Stadt Dacca (zwischen Ganges und Brahmaputra) in Bengalen gefallenen und gefundenen Meteoriten berichtet Haidinger (5) und giebt nach Stoliczka's Berichten eine kurze Beschreibung des Steins. Dieser wiegt etwas über 5 Pfund, ist größtentheils schwarz

In Asien gefunden.

(1) Pogg. Ann. OXVIII, 631; J. pr. Chem. XC, 114; Chem. Centr. 1844, 448; Bull. soc. chim. V, 609. — (2) Nach einem Zusatz von G. Rose. Ebendas. 632. — (3) Berl. Acad. Ber. 1863, 80; Jahrb. Min. 1863, 361; Instit. 1863, 278. — (4) Vgl. Jahresber. f. 1867, 730. — (5) Pogg. Ann. CXX, 659; Jahrb. Min. 1866, 236.

Unter-  
suchung  
eines  
Meteors.  
In An-  
sehen  
gefallen.

übrerrindet, innen hellgrau mit größeren und kleineren helleren Einschlüssen von metallischen Theilen (Eisen und Einfach-Schwefeleisen nach Bre n n a n d's vorläufiger Untersuchung) und besitzt eine ausgezeichnete breccienartige Structur.

Nähore, auf den Meteoriten von Parnallee (1) bei Madara in Hindostan bezügliche Mittheilungen sind von Haidinger (2) geliefert. Die chemische Untersuchung dieses Meteoriten wurde unter Wöhler's Leitung nach dessen Methode (3) von E. Pfeiffer (4) ausgeführt. Die bald dunkler, bald heller graue Gesteinsprobe, mit punkt-, streifen- oder netzförmigen braunen, mitunter auch weissen, glimmerartig flimmernden Stellen auf dem matten, erdigen Bruche, enthielt Meteoreisen und gelbe Körnchen von Schwefeleisen eingesprengt. Sie ergab A. in Chlor- kupfer lösliche, B. in Säuren lösliche Bestandtheile mit Ein- schluss der löslichen Kieselsäure, C. in Säuren unlösliche Bestandtheile a. mit BaO, CO<sub>2</sub>, b. mit HFl aufgeschlossen.

A.	Fe	Ni	Co	MgO	HO	Summe
	5,084	0,904	0,060	1,956	0,684	8,688.

B.	P	S	Fe	FeO	NiO	CoO	MgO	MnO	CaO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	Summe
	0,100	2,712	4,746	11,205	0,724	0,140	13,268	0,128	0,336	1,096	17,656	51,111*)

C.	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeO	MnO	MgO	CaO	NaO	KO	CoO, NiO	Summe
a.†)	21,752	1,477	4,078	0,412	7,595	0,224	1,907	0,547	0,224	} 39,200
b.	—	1,087	4,246	0,222	8,466	0,827	1,441	0,445	0,249	

\*) mit Spuren von Cu, Zn. — †) mit Spuren von Chrom Eisenstein.

Als nähere Bestandtheile wurden daraus berechnet: metallisches Meteoreisen 6,048 pC., dasselbe oxydirt 4,241, Einfach-Schwefeleisen (5) 7,458, Phosphor (6) 0,100, lös-

(1) Vgl. Jahresber. f. 1861, 1122. — (2) Wien. Acad. Ber. XLVII (2. Abth.), 420 u. 460; Arch. Pharm. CXVIII, 51, 58 u. 63; Instit. 1863, 295; Chem. Centr. 1864, 398. — (3) Vgl. Jahresber. f. 1862, 830 Anmerk. — (4) Wien. Acad. Ber. XLVII (2. Abth.), 460. — (5) Entwickelte mit HCl leicht HS, ohne Schwefel abzuscheiden; außerdem stimmte die als SO<sub>2</sub> bestimmte Schwefelmenge mit der als HS bestimmten überein. — (6) Wurde nicht als Schreibersit berechnet, weil er nicht beobachtet werden konnte und seine Zusammensetzung willkürlich hätte angenom- men werden müssen.

Niches Silicat (Olivin) 89,501, unlösliches Silicat (Labrador?) 89,784.

Unter-  
suchung  
classischer  
Meteoriten.

Einige  
Bestandtheile.

Ueber das Verhalten von gewissen Meteor-eisenmassen (Arva und Cosby) gegen verdünnte und concentrirtere Säuren, sowie über einige Eigenschaften der dabei verbleibenden phosphorhaltigen Rückstände hat Reinhold v. Reichenbach (1) Betrachtungen angestellt. Man erhält nach ihm aus beiden genannten Eisenarten unter Anwendung sehr verdünnter Säure in der Kälte 10 pC. eines grauschwarzen, im Sonnenlichte flimmernden Rückstandes, welcher 1 pC. Phosphor enthält; mit stärkeren Säuren werden jene 10 pC. auf 2 reducirt, welche 5 pC. Phosphor enthalten, und die von Rammelsberg als Schreibersit bezeichnete Verbindung von Phosphor, Eisen und Nickel ist. Diese soll sich nach Jahren auch in kalter concentrirter Salzsäure lösen.

Ein Gemenge von 8 Grm. Eisenoxyd, 3,7 Grm. Nickel-  
oxydul, 10,1 Grm. phosphors. Natron, 6 Grm. Kiesel-  
säure und 2 Grm. Kohle in einem Kohlentiegel der Weiß-  
gluth einige Zeit ausgesetzt, gab bei von Faye (2) ange-  
stellten Versuchen einen schwarzen Fluss, einen metal-  
lischen Regulus von Nickel und Eisen und eine Kruste  
zwischen ersteren beiden, welche aus metallisch glänzenden  
gelblichen Blättchen bestand, die sich wie Schreibersit  
verhielten.

(Künstlicher  
Schreibersit.)

P. A. Kesselmeyer (3) theilt mit, dass ein in den  
„Unterhaltungen aus dem Gebiete der Astronomie, Geologie  
und Meteorologie von E. Heis“ 1857, 392 notirter Meteo-  
ritenfall, welcher sich zwei Meilen von Königsberg am 26.  
Novbr. 1857 ereignet haben soll, nach von Elditt und J.  
Schumann gegebener Auskunft darüber zu streichen  
sei, indem ein von Schumann an Ort und Stelle geprüf-

Vermutliche  
Meteoriten.

(1) Pogg. Ann. CXIX, 172. — (2) Compt. rend. LVII, 801; Chem.  
Centr. 1864, 802. — (3) Pogg. Ann. CXX, 606.

Vermutliche  
Meteoriten.

tes Gesteinsfragment sich als gewöhnlicher Granit erwies. Ebenso sei ein von einem Fischer im Jahre 1854 auf der curischen Nebrung gefundener vermeintlicher Meteorstein nach Rammelsberg's Untersuchung eine Eisenschlacke; der am 27. März 1863 nach den „Dresdener Nachrichten“ auf dem Rittergute Wilmsdorf bei Dresden gefallen sein sollende Meteorit (1) beruhe auf müssiger Erfindung.

Bezüglich des im „Meteorologischen Jahrbuche von Canonicus Stark 1836, S. 45 beschriebenen Meteoritenfalls vom 8. December 1826, welcher 'sich bei Zuz im Ober-Engadin zugetragen haben soll, bemerkt Kesselmeier, daß der Fall selbst nicht unwahrscheinlich sei, daß aber die Beschreibung der aufgenommenen Masse die Echtheit dieser unwahrscheinlich mache.

(1) Vgl. auch Dresdener Journal, 5. April 1863, Mittheilung von Geinitz über denselben.



# Litteratur - Nachträge.

Die Untersuchung von		findet sich auch
Graham	S. 6	Chem. Soc. J. [2] II, 368; Ann. Ch. Pharm. CXXXI, 147; Instit. 1864, 151; Ann. ch. phys. [4] II, 457.
Graham	" 19	Chem. Soc. J. [2] II, 334; Ann. Ch. Pharm. CXXXI, 1; Ann. ch. phys. [4] II, 107; im Ausz. Chem. Centr. 1864, 374.
Deville u. Troost	" 26	unter (6) Pogg. Ann. CXXII, 331.
Pape	" 46	im Ausz. J. pr. Chem. XCI, 335.
Barthelot u. Mauinoné	" 60, 61	J. pr. Chem. XCII, 294.
Sorby	" 94	N. Arch. phys. nat. XX, 43.
Bunsen u. Roscoe	" 102	ausführlicher Pogg. Ann. CXVII, 529.
Meissner	" 126	im Ausz. Chem. Centr. 1864, 673; Chem. News X, 1, 13, 49, 78, 97; Bull. Am. J. [2] XXXVII, 325; XXXVIII, 18.
v. Babo	" 131	im Ausz. Chem. Centr. 1864, 680.
v. Babo u. Claus	" 137	" " Chem. Centr. 1864, 689.
Soret	" 138	" " Chem. Centr. 1864, 692.
Houssieu	" 140	" " Chem. Centr. 1864, 698.
Osann	" 143	" " J. pr. Chem. XCII, 20; Chem. Centr. 1864, 781.
Baignet u. Bussey	" 151	vollständig Vierteljahrsschr. pr. Pharm. XIII, 350; im Ausz. Chem. Centr. 1864, 698.
Blondlot	" 152	Zeitschr. Chem. Pharm. 1864, 367; Dingl. pol. J. CLXXII, 457; im Ausz. Chem. Centr. 1864, 601.
Buchner	" 152	Dingl. pol. J. CLXXII, 454; Bull. soc. chim. [2] II, 45; im Ausz. Chem. Centr. 1864, 600.
Kammerer	" 154	Chem. Centr. 1864, 480.
Reichardt	" 171	Arch. Pharm. [2] CXIX, 9.
Brodie	" 182	im Ausz. Chem. Centr. 1864, 711; Ann. ch. phys. [4] II, 461.
Delafontaine	" 197	Ann. Ch. Pharm. CXXXI, 100.
Delafontaine	" 201	Ann. Ch. Pharm. CXXXI, 368.
Wöhler	" 203	J. pr. Chem. XCII, 362.
Hautefeuille	" 212	J. pr. Chem. XCII, 367.
Crookes	" 246	J. pr. Chem. XCII, 272; Dingl. pol. J. CLXXII, 444.
Wolcott Gibbs	" 290	im Ausz. Bull. soc. chim. [2] II, 38.
Pönsgen	" 310	" " J. pr. Chem. XCII, 443; Chem. Centr. 1864, 760.
Brodie	" 315	ausführlich Chem. Soc. J. [2] II, 266; im Ausz. Chem. Centr. 1864, 772.
Gal	" 321	unter (3) J. pr. Chem. XCII, 326.

Die Untersuchung von		findet sich auch
Berthelot u. Péan de Saint Gilles	S. 326	J. pr. Chem. XCII, 255.
Church	„ 337	im Ausz. Chem. Centr. 1864, 785.
Wilbrand u. Beilstein	„ 341	„ „ J. pr. Chem. XCII, 342; Chem. Centr. 1864, 650.
Strecker	„ 345	„ „ Chem. Centr. 1864, 609; Phil. Mag. [4] XXVII, 501; Ann. ch. phys. [4] II, 488.
Beilstein u. Kellner	„ 349	„ „ J. pr. Chem. XCII, 345.
Schmitt	„ 351	„ „ J. pr. Chem. XCII, 347; Zeitschr. Chem. Pharm. 1864, 557.
Simpson	„ 357	„ „ Chem. Centr. 1864, 771.
Heintz	„ 363	„ „ Bull. soc. chim. [2] II, 143.
Debus	„ 375	„ „ J. pr. Chem. XCII, 308.
Cloëz	„ 389	„ „ J. pr. Chem. XCII, 331.
Calvert	„ 389	„ „ J. pr. Chem. XCII, 330.
Kraut u. van Delden	„ 389	vollständig Arch. Pharm. [2] CXIX, 73; im Ausz. Chem. Centr. 1864, 762.
Schwanert	„ 395	im Ausz. Bull. soc. chim. [2] II, 52.
Stahlschmidt	„ 403	„ „ Chem. Centr. 1864, 577.
Debus	„ 406	„ „ J. pr. Chem. XCII, 306.
Béchamp	„ 414	„ „ J. pr. Chem. XCII, 406.
Perkin	„ 420	vollständiger Ann. Ch. Pharm. CXXXI, 201.
Williams	„ 429	im Ausz. J. pr. Chem. XCII, 304.
Perkin u. Church	„ 431	„ „ J. pr. Chem. XCII, 334.
Wertheim	„ 435	„ „ Bull. soc. chim. [2] II, 57.
Wertheim	„ 437	„ „ Bull. soc. chim. [2] II, 58.
Stenhouse	„ 443	„ „ Chem. Centr. 1864, 593.
Matthiessen u. Foster	„ 445	„ „ J. pr. Chem. XCII, 310.
Kraut	„ 448	„ „ J. pr. Chem. XCII, 340.
Pfeiffer	„ 449	„ „ J. pr. Chem. XCII, 339.
Husemann u. Marmé	„ 456	„ „ Chem. Centr. 1864, 778.
Friedel u. Crafts	„ 466	„ „ J. pr. Chem. XCII, 321.
Friedel u. Crafts	„ 467	„ „ J. pr. Chem. XCII, 324.
De Luynes	„ 504	„ „ J. pr. Chem. XCII, 409.
Erlenmeyer u. Wanklyn	„ 522	vollständig Ann. ch. phys. [4] II, 380.
Oppenheim	„ 541	im Ausz. J. pr. Chem. XCII, 445.
Stenhouse	„ 574	vollständig J. pr. Chem. XCII, 350.
Ville	„ 609	„ „ Instit. 1863, 274; Chem. News VIII, 195.
Moreau	„ 642	im Ausz. Bull. soc. chim. [2] II, 64; Chem. Centr. 1864, 609.
Berthelot u. Fleurieu	„ 710	im Ausz. J. pr. Chem. XCII, 438.
Bischof	„ 750	„ „ J. pr. Chem. XCI, 19; Chem. Centr. 1864, 532; Bull. soc. chim. [2] I, 288.

## Autorenregister.

- Abel (C. D.)**, patentirtes Verfahren zur Darstellung von Gold-, Silber- und Cadmium-Legirungen 724.
- Abel (F. A.)**, Entzündlichkeit verschiedener Zündhölzer 746; vergl. bei Field.
- Albers (J. F.)**, Unterscheidung verschiedener Stärkmehlarten 708.
- Allen (O. D.)**, vergl. bei Johnson (S. W.)
- Alluard**, Siedepunkte gemengter Flüssigkeiten 62.
- Anthon (F.)**, Herstellung krystallinischer Brode von Stärkezucker 767.
- Artur (J. F.)**, Ueberhitzen von Flüssigkeiten, Wolken- und Hagelbildung 68.
- Attfield**, Spectrum des Kohlenstoffs 118; Bildung von Oxamid aus Blausäure und Wasserstoffhyperoxyd 356.
- v. Babo (L.)**, über Bildung und Zusammensetzung des Ozons 181.
- v. Babo (L.) und Claus (A.)**, über das Volum des Ozons 137.
- Baeyer (A.)**, über Dialursäure 621; Hydurilsäure 622; Violursäure 626; Dilitorsäure 629; Violantin 682; Alloxanbromid 683.
- Bahr (J. F.)**, über Wasit und Wasiumoxyd 199.
- Balch (M.)**, Zusammensetzung des Tetradymits von Dahlenega 794.
- Barlust**, Zusammensetzung des englischen Grüns 787.
- Barnard (F. P.)**, Druck der Pulvergase in Geschützröhren 744.
- Barral (J. A.)**, Statik organisirter Wesen 685; Zusammensetzung von Weizenmehl und Brod 762.
- Barré**, Bereitung der Coaks 775.
- Barreswil**, Vergleich des Wasserglases mit Schwerspath 749; über die Zusammensetzung des englischen Grüns 787.
- Barth (L.)**, Verhalten und Zusammensetzung des Pikrotoxins 586.
- Barth (O.)**, Darstellung von Confin 431.
- Basselt (H.)**, Darstellung des dreibasischen Ameisenäthers und dessen Verhalten gegen Borsäure, Essigsäureanhydrid und Jodphosphor 484.
- Béchamp (A.)**, über Arsenanilid 414; über Schimmelbildung, spontane Zengung und weingeistige Gährung 584; Behandlung von frischem rothem Wein 760; Essigsäurebildung bei der alkoholischen Gährung 773; flüchtige Säuren in frischem Most 774; Untersuchung des Wassers von Boulou (Pyrenäen) 897.
- Béchi**, Zusammensetzung der unter verschiedenen Bedingungen entwickelten Bohnenpflanze 607.
- Bequerel (d. Ält.)**, über electrochemische Zersetzung unlöslicher Substanzen 115; Leitungsfähigkeit des Siliciums für Electricität 208.
- Bequerel (E.)**, Diffusion von Gasen durch Metalle bei hoher Temperatur 25, 26.
- Begemann (C.)**, über den Ozongehalt der Atmosphäre 140.

Beguyer de Chancourtois, Classification der Elemente, insbesondere des Thalliums 14.

Beilstein (F.) vergl. bei Christoffe (P.), Kellner (W.), Reinecke (A.), Rieth (R.) und Wilbrand (J.) van Bemmelen (J. M.), über die Thonböden der Provinz Grönigen 754; Analyse von Kalksteinen aus Holland 874.

Bender (R.), Analyse eines Bols aus dem Brohlthal 817, eines Tuffs aus dem Brohlthal 878.

Beneke, Form des aus Essigsäure u. a. w. krystallisirenden Cholesterins 844.

Bennets, Einfluß eines Kalkgehaltes des Schießpulvers 743.

Berard (P.), vgl. bei Riche (A.)

Berend (M.), Darstellung des Formamids 820; Verbindung von sukohlensa. Aethyl und -Amyl mit Brom und Jod 483.

Berigny, über Ozon in feuchter Luft 140.

Berthelot (H.), Destillation gemischter Flüssigkeiten 80, 61; Verhalten des Schwefels gegen schweflige Säure 148; Verhalten des Glases gegen Wasser 209; Verhalten des Aldehyds bei 160° 826; Diagnose der Alkohole 468; Verhalten alkoholartiger Körper gegen Essigsäure 468; Erkennung der Reinheit der Alkohole 464; Eigenschaften von auf verschiedene Weise entstandenem Aethyl- und Propylalkohol 465; Verhalten des Amylens gegen Chlorsink, Bildung und Abstammung der Kohlenwasserstoffe aus Amylalkohol 510; Verhalten des Amylenhydrats 514, 515; über die Zusammensetzung von altrömischem Weizen 764; Verhalten des Weins gegen Sauerstoff 769; Gehalt der Weine an zusammengesetzten Aethern und Bestimmung der letzteren 771; in Aether lösliche Stoffe des Weins 772.

Berthelot und Fleurieu (A.), Bestimmung des Weinstein und der Weinsäure im Wein 710; Kohlen- säure- und Stickstoffgehalt des Formichon-Weins 768.

Berthelot und Péan de Saint-Gilles (L.), Bildung von Kupferoxyd und salpetriger Säure 278;

Verhalten des Aldehyds gegen Cyan 828; Untersuchungen über die Bildung zusammengesetzter Aether 458.

Bertin, Krystallform des Eises 143.

Bianconi (G.), Krystallform des Schwefels von Cosena, Forli und Urbino 790.

v. Bibra, Analyse verschiedener Kalksteine 875.

Bing (J.), Fabrication von Soda aus Kryolith 741.

Binney, Analyse des Pseudosteatits **XVII**

Björklund (G. A.), Anwendung des Zinkoxyds zur Bestimmung der Kohlensäure in Mineralwässern 666; Erkennung von Wachs oder Talg in der Cacaobutter 718; Analyse des Granits von Monrepos 863, des Wassers von Monrepos 899.

Björklund und Dragendorff, Bestandtheile der Wurzeln und Blätter von *Saracenia purpurea* 614.

Bischof (C.), über feuerfeste Backsteine und Analyse strengflüssiger Thone 750.

Bischof (G.), Darstellung von feinsertheiltem Eisen 728.

Bleekrode jr. (S. A.), Analyse von trachytischem Tuff aus Java 877.

Bley (L. F. und G.), Analyse der Boelquelle von Helderungen 890.

Blochmann (G. M.), Untersuchungen über die Leuchtkraft verschiedener Kohlenwasserstoffe 779.

Blomstrand (C. W.), über die Chloride des Wolframs 216.

Blondeau (Ch.), isomere Modificationen der Schießbaumwolle und des Xyloidins 567; über Bildung und Eigenschaften des Humus 756.

Blondlot, Reinigung arsenhaltiger Schwefelsäure 152; über Bildung von festem Arsenwasserstoff bei Anwesenheit von Salpetersäure 681.

Blum (R.), Hemitropie des Orthoklas von Manzbach 809; Krystallform des Apophyllits von Püna 817; Pseudomorphosen des Mineralreichs 847; Pseudomorphose von Chlorit nach Quarz 849; Pseudomorphosen nach Olivin 850.

Bobierre (A.), Apparat zur Analyse der Gase des Wassers 665.

Bodenbender (H.), vergl. bei Zwenger (C.).



- Böttger (R.)**, über Lichterscheinungen im Inductionsfunkenstrom 114; über Cäsium und Rubidium im Nanneimer Nadesals 185; Darstellung der Vanadinsäure 219; Darstellung und Verhalten des übermangans. Kali's und-Baryts 228 ff.; Vorkommen und Darstellung des Thalliums 245; Eigenschaften des Thalliums 250; Bildung von Thalliumhyperoxyd 252; Darstellung von Kupferoxydul 273; Verhalten des Silberoxyds gegen entzündliche Körper 284; Darstellung von Platinlösung 289.
- Bohlig (E.)**, über den Ammoniakgehalt der atmosphärischen Luft und über Bildung von salpetrigs. Ammoniak 167.
- Boileau (Gouldrée)**, über Gewinnung von canadischem Erdöl 776.
- Bolley (P.)**, über den Leuchtwerth von pennsylvanischem und canadischem Erdöl und des daraus gewonnenen Gases 777; Untersuchung über Darstellung von Anilinfarben 784.
- Bonet y Bonfil**, Analyse spanischer Zinkblüthe 802.
- Boné (A.)**, über mikroskopische Untersuchung zerriebener, geschliffener und geätzter Gesteine 882.
- Boulanger (F.) und Dulait (J.)**, Verbesserungen im Hochofenproceß 111.
- Boussingault**, Bildung von Kohlenoxyd aus Pyrogallussäure 569; Sauerstoffentwicklung aus Pflanzen 599.
- Bowditch (W. R.)**, Apparat zum Sättigen von Leuchtgas mit Dämpfen flüssiger Kohlenwasserstoffe 778.
- Braun (C. D.)**, Zusammensetzung des Kobaltoxydhydrats 266; Verhalten des Ferrocyankaliums gegen Chromsäure 307; Verhalten der Oxyde des Molybdäns gegen Schwefelcyankalium 679.
- Breitenlehner (J. J.)**, Verfahren zum Reinigen blattiger Leuchtstoffe 775 ff.
- Breithaupt**, spec. Gew. und Krystallform des Cupreins 794; Charakteristik des Sexangulits (Plumbefns) 796; Vorkommen des Acanthits in Zwillingen 796; Isomorphie des Daleminits mit Geokronit 796; über Zwillingsbildung am Orthoklas, Adular und Mikroklin 809; über den Beustit von Predazzo 846; Umbildungspseudomorphosen 849; Pseudomorphose von Brauneisenslein nach Magnetkies 849, von Tenorit nach Rothkupfererz 849, eines talkähnlichen Minerals nach Pyroxen 850, von Malaohit nach Gyps 858, von Dolomit nach Arragonit 858.
- Brewster**, optisches Verhalten des Azulens 549.
- Brewster (D.)**, pyrogener Ursprung verschiedener Mineralien 854.
- Brion**, Verhalten von Alkoholen, Essig und Kohlenwasserstoffen gegen Schwefel 467.
- Brodie (B. C.)**, über Oxydation und Reduction durch alkalische Hyperoxyde 182; Hyperoxyde von Säureradicalen 315; Darstellung von Baryumhyperoxyd 315.
- Broughton (J.)**, Anzahl der Ammoniak-Derivate 403.
- Brunner (E.)**, Bestimmung des Zuckers 708.
- Brush (G. J.)**, über octädrische Spaltbarkeit des Bleiglanzes 795; Krystallform des Amblygonits von Hebron und Vorkommen von Childrenit 838; Analyse des Meteorseisens von Tucson (Arizona) 908.
- Buchner (L. A.)**, Reinigung arsenhaltiger Schwefelsäure 152; über die Entdeckung des Herberins 451.
- Buchner (O.)**, über amerikanisches Erdöl 776.
- Buckton (G. B.)**, Darstellung von Metallverbindungen organischer Radicale durch Substitution 469.
- Buignet und Bussy**, Reinigung arsenhaltiger Schwefelsäure 151; Darstellung und Haltbarkeit der Blausäure 806.
- Bunsen (R.)**, Schmelzpunkt des Kaliums 177, des Natriums 178; Darstellung und Eigenschaften des Rubidiums 186; Atomgewicht des Cäsiums 187; Trennung des Cäsiums vom Rubidium 188; Analyse der Mineralquellen von Antogast, Griesbach, Freierbach, Petersthal und Rippoldsau 887.
- Bunsen und Kirchhoff**, Grad der Genauigkeit und Vergleichbarkeit der Angaben von Spectralapparaten 110.
- Bunsen und Roscoe**, über Bestimmung der Intensität der chemischen Wirkung des Sonnenlichts 101.

- Barton (C. L.), Bildung von Mennige durch Glühen von Bleioxyd und Salpeter 787.
- Bussy, vgl. bei Buignet.
- Butlerow (A.), über Isomerie organischer Verbindungen 805; Einwirkung von Chlorkohlenoxyd und chlorkohlens. Aethyl u. s. w. auf Zinkmethyl 474; Darstellung von Zinkmethyl 475; Siedepunkt des Bleimethyls und anderer Methylverbindungen 475 ff.
- Cahours (A.), über Veränderlichkeit der Dampfdichte 85; über die Identität des Chlorobenzols mit Dichlortoluol 586; Umwandlung des Chlorcuminols in Cuminol 537; Nomenclatur der Kohlenwasserstoffe  $C_{2n}H_{2n+2}$  und  $C_{2n}H_{2n}$  581; vgl. bei Pelouze (J.).
- Calvert (F. C.), Bildung von Kohlenoxyd aus Pyrogallussäure 889.
- Calvert (F. C.) und Johnson (R.), Einwirkung von Schwefelsäure auf Blei 241.
- Campe (E.), Analyse verschiedener Kalksteine von Jena 871.
- Carius (L.), über die Ursache der Homologie 805; Doppelsalze der Buttersäure 881; Untersuchung der Ilymansäure 335; Bildung von Chlorcitramalsäure, Citramalsäure und Citra-weinsäure aus Citraconsäure 885; Darstellung des Aethylenoxychlorids und der unterchlorigen Säure 490; Bildung von Brombutylen aus Aethyl 506; Bildung von Amylenoxychlorid aus Amylen und unterchloriger Säure 517; Cetenoxychlorid 533; Verhalten des Benzols gegen unterchlorige Säure 535; Analyse von zersetztem Olivin 850.
- Caron (H.), Zusammensetzung von gehärtetem und gehämmertem Stahl 262; Vorgang beim Härten des Stahls 263; spec. Gew. verschiedener Stahl-sorten vor und nach dem Härten 264; über die Verarbeitung von mangan-, phosphor- und schwefelhaltigem Roheisen 729 ff.; Einfluss des Wolframs auf die Eigenschaften des Eisens und der Bronze 734; vgl. bei Deville (H. Sainte-Claire).
- Carstanjen (E.), Bildung von Aldehyd aus Aethylamin 827.
- Casselmann, über Vogel's optische Milchprobe 715.
- Catton (A. R.), Synthese organischer Säuren 815.
- Caventou (E.), über Bromderivate des Butylens 505; über Crotonyl- und dessen Verbindungen mit Brom 506.
- Chancel (G.) und Diacon (E.), Bildung von Trithion-, Tetrathion- und Pentathion-Säure 150.
- Chandler, Analyse des Columbits von Middletown 828.
- Chatin (A.), über die Ernährung von Schmarotzerpflanzen 608.
- Chatin und Filhol, über die Farbstoffe der Blätter 562.
- Chautard (J.), über verschiedene Modificationen der Camphorsäure 394; über den Matricaria-Campher 555.
- Chevallier j. (A.), Unverbrennlichmachung von Geweben 781.
- Chevreul, über Reinigen von Glasgemälden 754; Einfluss des Salzgehalts des Wassers beim Färben und Prüfung der Mineralwasser 783.
- Christofle (P.) und Beilstein (F.), Spectrum des Phosphors 111; Verhalten des Phosphoreisens 260.
- Church (A. H.), Verhalten des Benzoylwasserstoffs gegen Natrium 837; Verhalten des Cuminols gegen Natrium 854; Umwandlung der Oxalsäure in Glyoxylsäure 868; Darstellung von Chlorphenyl und anderer Phenylverbindungen aus Benzol 534; über den Dysodil von Tasmania und den Albertit von Hilsborough 845; Bedeutung des kohlens. Kalks für die Bildung fester Gesteine 856; Analyse verschiedener Kalksteine aus Norfolk 873; vgl. bei Perkin (W. H.).
- Chydenius (J. J.), über Thorium und Thoriumverbindungen 194; Analyse des Orangits von Brevig 818; Analyse des Pyrochlores von Brevig 831.
- de Ciscancourt, über die Vorgänge bei der Stahlbereitung 733.
- Clapham (Calvert) und Daglish (J.), Analyse verschiedener englischer Schiefer und Sandsteine 877.
- Claus (A.), vgl. bei v. Babo.
- Claus (C.), Reagens auf Brechweinstein 684; Anwendung von Ruthen- und Rhodiumsalzen als Reagentien 697; Prüfung der Chinarinde 707;

- Bestimmung des Caffeins im Thee** 708;  
**Verhalten des Indigs gegen Eisen- und Iridiumchlorid** 713.
- Claus (C.) und Jacoby**, über Osmiumverbindungen 295.
- Cloëz (S.)**, Bildung von Kohlenoxyd aus Pyrogallussäure 389; Gasentwicklung bei Wasserpflanzen 599; Kohlensäurezerlegung durch grüne Pflanzentheile 600; Verfahren zur Elementaranalyse 698.
- Commaille (A.)**, Vorkommen des Kupfers 270; Asche des Milchsaftes von *Musa paradisiaca* und des Holzes von *Rhus pentaphyllum* 616; Zusammensetzung antiker römischer Münzen 725; vgl. auch bei Millon (E.).
- Cooke (J. P.)**, Coincidenz der Linien von Metallspectren und der des Sonnenspectrums 110; über octaëdrische Spaltbarkeit des Bleiglanzes 795; Krystallform des Childrenits von Hebron 838.
- Corenwinder (B.)**, über Kohlen säureentwicklung der Pflanzen unter verschiedenen Bedingungen 600, 601; Bestandtheile der Bananenfrucht 617.
- Cornu**, krystallisirtes Zinkoxydhydrat 236.
- Cotta**, Quarzkrystalle der Grube Himmelfahrt bei Freiberg 801.
- Crafts (J. M.)**, Bildung von Bromessigsäure aus essigs. Aethyl und Brom 323; über Schwefeläthyl 491; vgl. bei Friedel (C.).
- Crookes (W.)**, Gewinnung des Thalliums in größerem Maassstabe 246; Eigenschaften des Thalliums 248; Bildung von Thalliumhyperoxyd 251; verschiedene Thalliumsalze 252 ff.; Nichtexistenz der Thalliumsäure 252; Wirkung des Thalliums auf den Organismus 256; Nachweisung und Trennung des Thalliums 687.
- Crookes (W.) und Church (A. H.)**, Thalliumse-quickchlorid, Verhalten zu Ammoniak und Benzamid 250.
- Crossley (W.)**, über die Existenz verschiedener Carburete im Roheisen 728.
- Crum (Walter)**, Untersuchungen über das Verhalten der Baumwolle zu Farbstoffen 782.
- Crum-Brown (A.)**, Umwandlung der Schleimsäure in Adipinsäure 887.
- Crusius (Fr.)**, zur Lehre von der Erschöpfung des Bodens 757.
- Czirnia- mischen Czudno- über die Analyse grund setzung**
- Daglish Dale (T. (J. H.))**
- Damour von C. Jadelits**
- Daniel, duction**
- Darling von Zir**
- Daubray Johann**
- Davies fahren 689.**
- Debus (der Gly der Py 375; E Blausä**
- Decharz Morphin salze 4-**
- van Deo cerine petersä 715.**
- Dehérai Gypses**
- Deicke (Chlorwa**
- Delafor Thorium Thorerd Wasium v. Delde**
- Delffs, Basen**
- Delvaux anilin a**
- Demarq**
- Demeyer des Chir**
- Descloiz phismus Kastors mens m**

- form 811; Krystallform des Amblygonits von Penig und von Hebron 887.
- Dessaignes, Bildung von inactiver Weinsäure 381, von Aconitsäure 382.
- Deville (Ch. Sainte-Claire), Analyse saurer Emanationen der Fumarolen italienischer Vulkane 881.
- Deville (Ch. Sainte-Claire), Leblanc (F.) und Fouqué (F.), Untersuchung der gasförmigen Emanationen des Vesuvs 880.
- Deville (H. Sainte-Claire), Zerfallen von Wasser und Kohlensäure in hoher Temperatur 27, 29, 31; Verhalten von Dämpfen bei Diffusion 40; über Absorption von Gasen durch Glasflüsse 91; Vorgang beim Härten des Stahls 264.
- Deville (H. Sainte-Claire) und Caron (H.), künstliche Nachbildung natürlicher phosphors. Salze 146; Darstellung und Eigenschaften des Magnesiums 190; über Stickstoffmagnesium 190; Darstellung des Siliciums, Legierungen des Siliciums mit Kupfer 201 ff.
- Deville (H. Sainte-Claire) und Troost, Bestimmung von Dampfdichten bei hohen Temperaturen 16; Diffusion von Gasen durch Metalle bei hoher Temperatur 23, 26; über abnorme Dampfdichten 87; Zersetzung der Blausäure in der Glühbirne 307.
- Diacon (M. E.), über die Spectra von Chlormetallen 111; vgl. bei Chancel.
- Dibbitts (H. C.), spectral-analytische Untersuchungen 113.
- Diesterweg, Analyse des Grüneisensteins von Siegen 888.
- Ditscheiner (L.), Zusammenstellung kristallographischer Beobachtungen 2.
- Divers (E.), Zersetzungsproducte des Pyroxylins 869.
- Domeyko, Zusammensetzung des Antimonsilbers von Chanarillo und Rosario, sowie eines Silbererzes von Chile und Copiapo 793; Zusammensetzung eines zinkhaltigen Bleiglanzes von Huasco 796; Analyse des Taltalits der Wüste Atacama 815; Analyse eines Thonerde-Kupfer-Phosphats aus Chili 889.
- Donati, über die Spectra von Gestirnen 108.
- Donné (Al.), Veränderung der Eisubstanz an der Luft 648.
- Dragendorff, Erkennung von Alkohol in ätherischen Oelen 712; Untersuchung der Steinkohlen von Orenburg 778; Analyse des Dniesterwassers 885; vgl. bei Björklund.
- Drechsel (E.), über die Existenz zweier Glycolsäuren 358; vgl. bei Gottschalk (F.).
- Drouot, über die Thermen von Bourbonne-les-Bains 897.
- Duciaux, über die Entwicklung organischer Keime der Luft 609.
- Dulait (J.), vgl. bei Boulanger (F.).
- Duppa (B. F.), vgl. bei Frankland.
- Dupré (A.), Verhalten des Morphins gegen Jodsäure 704.
- Eggertz (V.), Verfahren zur Bestimmung des Kohlenstoffs im Roheisen 690.
- Eisenstuck (M.), Analyse von Thon und Mergel aus Schweden 878.
- Ens (J. B.), Blausäure aus Zwetschenkernen 339; Bestandtheile der Beeren von Viburnum Lantana 614.
- Erdmann (O. L.), Stellung und Eigenschaften des Thalliums 250; über den Kaligehalt des Carlsbader Sprudelwassers und Sprudelsteins 893.
- Erlenmeyer (E.), Definition von Atom, Aequivalent, Molecul und Volum 9; über abnorme Dampfdichten 42; Darstellung von Kupferoxyd zur organischen Analyse 374; Constitution der Azoverbindungen 848; Constitution der Chrysanimsäure 351; Zusammensetzung der Camoylsäure 352; Constitution der Diglycolamid- und Diglycolaminsäure 366; Versuch zur Bildung von Leucinsäure aus Jodcyanamylen 377; Verhalten des Propyljodürs gegen Silberoxyd 494; Constitution des Isodulcits 585; vgl. bei Wanklyn.
- Evans (F. J.), Apparat zur Condensation der Verbrennungsproducte des Leuchtgases 779.
- Evrard, Gewinnung von Kalisalpeter aus Runkelrübenmelasse 742.
- Faye, künstlicher Schreibermilch 911.
- Feldhaus (S.), Darstellung von salpetrig. Kali 178; über Blausäurebildung aus Amygdalin 389; Darstellung von salpetrig. Aethyl 481.

- Felix (A.), Analyse der Soolquelle von Csiz 894.
- Ferber (J. H.), Analyse einer Nickelblüthe aus Spanien 889.
- Field (Fr.), Verhalten von unterschwefl. Natron, als Lösungsmittel für Metallsalze 179.
- Field und Abel, Zusammensetzung des natürlichen Kupfers aus Amerika und Sibirien 792.
- Fikenschner (J.), Analyse des Smaragdots 805; des Saussurits 811; Analyse kaolinartiger Thonerdesilicate (Glagerit, Steinmark) 816.
- Filhol (E.), Vorkommen des Rutins in den Blumen 594; vgl. bei Chatin.
- Finkener, Analyse des Columbits von Bodenmais und Grönland 828; Analyse des Samarskits von Miask 829.
- Fischer, Schorlamit vom Kaiserstuhl 824.
- Fischer (G.), über Paranitrobenzoesäure 339.
- Fittig (R.), Zersetzung des Salmiaks beim Bieden 174; über die Trennung der Thonerde von Kalk und Magnesia nach Rose 676; über Phenyl und Phenylschwefelsäure 534.
- Fleck (H.), über Darstellung von Schwefelcyankalium und Blutlaugensalz 747.
- Fleurieu (A.) vgl. bei Berthelot.
- Flückiger (F. A.), über Vorkommen und Bildung von unterschwefliger Säure 149; Verhalten des Ammoniaks zu Schwefel, Selen, Tellur und Phosphor 173; Verhalten des Fünffach-Schwefelarsens gegen Ammoniak 232; Vorkommen von oxals. und weins. Kalk im Pflanzengewebe 611.
- Forbes (D.), Zusammensetzung des Wismuthsilbers der Grube St. Antonio de Potrero grande 794; Bildung des Hayesins (Boronatrocalcits) in der Wüste Atacama 836; Analyse eines Kobalt-Nickel-Arseniats der Wüste Atacama 840.
- Fordos, grüner Farbstoff des Holzes 568; Darstellung des Pyocyanins 657.
- Foster (G. C.), vgl. bei Matthiessen (A.).
- Fouqué (F.), vgl. bei Deville (Ch. Sainte-Claire).
- Frank, vgl. bei Wanklyn.
- Frankl  
säure  
Zinkä  
Frankl  
über  
kohol  
Queck  
Fraser  
112.  
Fresen  
lensäu  
stimmt  
der Ma  
theile  
weis u  
silber  
Vorri  
ter Lö  
Analy  
brunne  
886.  
Friedel  
setzung  
durch  
äthyl  
479.  
Fritzsc  
ter Lö  
Froehd  
schwe  
Bildun  
felcyan  
kalium  
312; u  
dampft  
ammon  
in fest  
Gadick  
Trochr  
Gal (H.)  
drid au  
Darstel  
acetyl-  
Darstel  
aus Ch  
Gassiot  
liums  
Gatelli  
Röhren  
724.  
Gaudin  
rie der  
der Kr  
Gaultie  
quela

- Gauthier-Bouchard, über Gewinnung von Ferrocyankalium und Berlinerblau aus den Abfällen der Gasfabriken 746.
- Gautier-Lacroze (J.), Analyse des Alunits vom Pic de Sancy 833.
- Gélis (A.), über Zersetzung des Wassers durch Schwefel 148; über Gewinnung von Blutlaugensalz aus Schwefelcyanverbindungen 746.
- Gentile (J. G.), Ansichten über die Constitution organischer Verbindungen 305.
- Genth (F. A.), Meteoreisen von Zarizin (Rußland) 907.
- Gerland (B. W.), volumetrische Bestimmung der Gerbsäure 713.
- Geuther (A.), Verhalten neutraler schweflgs. Alkalien gegen Kobaltoxydhydrat und Constitution der Kobaltaminsalze 267; aus essigs. Aethyl durch Natrium entstehende Körper 323.
- Geuther (A.) und Kreutzhage, Einwirkung von salpetrigs. Kali auf Diäthylamin 408.
- Gibbs (W.), Spectroscop 114; Verhalten der Platinmetalle zu salpetrigs. Alkalien und Trennung der Platinmetalle 290.
- Gilbee (W. A.), Darstellung von Anilinblau 785.
- Gilbert vgl. bei Lawes (J. B.).
- v. Gilm (H.), vgl. bei Hlasiwetz (H.).
- Girard (H.), Bezeichnung des Staßfurter Chlorkaliums als Hövelit 841.
- de Girard (J.), Verhalten des Schwefels gegen pyrophosphors. Natron, Schwefelnatrium und Wasser 147.
- Gladstone (J. H.), optisches Verhalten, spec. Gew. und Zusammensetzung verschiedener Atherischer Oele 545.
- Gladstone (J. H.) und Dale (T. P.), über Brechung und Dispersion flüssiger Verbindungen 98.
- Gladstone und Russel (J. Scott), über Darstellung der Schießbaumwolle für die österreichische Artillerie 744.
- Göppert (R.), Feldspathbildung auf nassem Wege 810; Vorkommen von Marcasit als Versteinerungsmittel 853.
- Goppelsröder (Fr.), Anwendung des Malvenpapiers 664; Einfluß von Salzen auf die Jodstärkereaction 670.
- Gore (G.), über electrolytisch abgeschiedenes Antimon 233; Gasofen für analytische Zwecke 720.
- v. Goren (Th.), Analyse von mährischem Roheisen und Eisenerzen 728.
- Gorup-Besanez (E. v.), Einwirkung des Ozons auf organische Substanzen 141; Verhalten vegetirender Pflanzen und der Ackererde gegen Metallgifte 610, des Tyrosins gegen Brom 619, des Sauerstoffs gegen die Blutbestandtheile 640.
- Gossage (W.), Vorgang bei der Soda-bildung 740; Ofen zur Zersetzung des Kochsalzes 741.
- Gottschalk (F.) und Drechsel (E.), Spectrum der Chlorchromsäure 227.
- Graham (Th.), Constitution der Materie 5; über Diffusion der Gase 19.
- Grandeau (L.), über die Verbreitung von Rubidium und Cäsium 182; Darstellung von Rubidiumsätzen 183; Wirkung in das Blut eingespritzter Alkalisätze 189; Wirkung des Thalliums auf den Organismus 256.
- Greiff (Ph.), Zusammensetzung einiger Derivate der Thiochronsäure 390.
- Griebs (P.), über  $\alpha$ - und  $\beta$ -Bromnitrobenzol und verwandte Körper 421.
- Griffin (J. J.), Gaslampen u. s. w. 720.
- Gripon (E.), Verhalten des Schwefels gegen Wasser 148.
- Groschans (J. A.), Beziehung zwischen Zusammensetzung und Dampfdichte 31.
- Grothe (Fr.) Versuche über den Schwefelgehalt der Wolle 650.
- Grove (W. R.), Erscheinungen beim Sieden von Flüssigkeiten 57.
- Grundmann, über den Einfluß der Verwitterung auf Steinkohlen 775.
- Gümbel, Vorkommen des violetten Flußspaths von Wölsendorf 843.
- Le Guen, über wolframhaltiges Roheisen 735.
- Günsberg (R.), Verhalten von Gummi gegen Pflanzenleim und Albumin 571.
- Guichard (P.), Verhalten und Constitution der Jodstärke 569.
- Guignet (E.), Verhalten salpeters. Salze zu basisch-essigs. Blei 244; Verhalten der Schießbaumwolle gegen Ammoniak 568.
- Guillard (A.), Färbung der vegetabilen Faser durch Säuren 565.

- Gulielmo, Verhalten des Atropins 707.
- Gurlt, Umwandlung von Dolomit in Topfstein in Norwegen 856.
- Guthe (H.) und Stromeyer (A.), Analyse des Analcims von Duingen 819.
- Guthrie (Fr.), über Jodammoniumjodid 173.
- Guyard (A.), Verarbeitung von Platinrückständen im Großen 290; volumetrische Bestimmung des Mangans 679; Constitution der Oxyde des Mangans 680; volumetrische Bestimmung des Antimons 684; volumetrische Bestimmung des Uranoxyds 692; neue Oxyde des Urans (Uransäure) 693.
- Haarhaus (A.), Bildung von Chlorsäure aus Chlor und wässerigem Ammoniak 157.
- Haerlin (J.), optische Eigenschaften vegetabilischer Farbstoffe 565.
- Hahn (Ottm.), Untersuchung devonischer Gesteine aus der Nähe von Gießen und deren Beziehungen zu Thon, Mangan- und Eisenerzen 856.
- Haidinger, Krystallform von australischem Kupfer 792; Meteorit von Albaroto (Modena) 905, von Bachmut 906, von Zarizin (Rußland) 907, aus dem Land der Dakota-Indianer 908, von Tucson (Arizona) 908, von Snyth (Bengalen) 909, von Parnallee (Hindostan) 910.
- Haines (R.), natürliche Soda von Aden 179.
- Hampe (W.), Darstellung und Zusammensetzung salpetrigs. Salze 160; Verbindung von Zinn- und Titanchlorid mit chloresalpetriger Säure 166.
- Hanamann (J.), Löslichkeit des Thonerdehydrats 193; Bestandtheile des persischen Insectenpulvers 613; Zusammensetzung der Samen und der Asche von *Phalaris canadensis* 616; schmelzbares Hydrat des Chinins 442.
- Harcourt (V.), Bildung von activem Sauerstoff bei der Oxydation von Zinnchlorür 123.
- Hardy (E.), Einwirkung von Natrium auf ein Gemenge von Aceton und Chloroform 329.
- Harms (E.), Darstellung des Marrubiins 598; Asche von *Artemisia maritima* Seemur
- Harnitz des Ac
- v. Haue Bleigla Verhältn Kohlen 846; A von K
- v. Haue lyse v 885.
- Hautefstellung,
- Heiden Absorp für phc
- Heinrich Zinkble 797.
- Heintz oxamin und Di lung v Aethyl Darstel
- Heldt (V Metalle
- Helmha Greeno men r von Pr
- Herapa liumgel komme 246; I Wismu
- Hergert ähnlich Analyse Nassau
- Hermes Krystal
- Hessen blende kieses
- Bourno Eisengl
- Rutiles
- Mount
- Mussaa
- Gletsch
- Berylle
- von B

- des Adulars vom St. Gotthard 808, des Albits von der Nollaschlucht 810, des Axinites von Scopi 822, des Sphens 824, des Bleivitriols vom Monte Poni 832, des Kalkspaths von Matlock und vom Andreasberg 833, des Flußspaths von Kongsberg 841.
- Hetzer (W.), Analyse des Schillerpaths von Todtmoos 818.
- Heymann (H.), über Bleiglanz-Aggregate von Welkenrandt 795; Bildung von Blasenräumen in Gesteinen 856.
- Heynsius, über Zersetzung des Glycerins durch Electrolyse 502.
- Higgins (W.) und Miller (W. A.), über die Spectra von Gesteinen 108.
- Himmelbach, Analyse des Scheelits vom Aupathal 825.
- Hinde (M. H. Youle), über Darstellung von Leuchtgas aus Erdöl und Wasser 776.
- Hittorf, vgl. bei Plücker.
- Hix, über Gewinnung von canadischem Erdöl 776.
- Hlasiwetz (H.) und v. Gilm (H.), Zusammensetzung des Berberins und der Berberinsalze 451; über Hydroberberin und seine Salze 452.
- Hlasiwetz (H.) und Pfaundler (L.), über den Isodulcit (Spaltungsproduct des Quercitrins) 585; Darstellung des Morins und der Moringersäure (Mac lurins) 594; Spaltung des Maclurins 595.
- Hörnes (M.), Krystallform des Goldes 792.
- Hoffacker (G.), Anwendung des Baryts bei der Sodafabrikation 741.
- Hoffmann (Rob.), Untersuchungen verschiedener Torfe 775; Analyse von böhmischem Brandschiefer 876, von Polirschiefer und Kieselguhr 878, von Koprolithen 879.
- Hofmann (A. W.), Darstellung des Formamids 319; Verbindungen von Anilin mit Chinon und Chloranil 415; Bildung von Rosanilin (Anilinroth) aus Anilin und Toluidin 416; Bildung und Zusammensetzung des Triphenyl-Rosanilins (Anilinblau's) und des Triphenyl-Leucanilins 417; über  $\alpha$ - und  $\beta$ -Phenyldiamin, Verhalten von Nitranilin gegen Jodäthyl 421; über Benzidin und Hydrazobenzol 424; Bericht über die Industrie-Ausstellung in London 1862 722.
- Hofmann (A. W.) und Ward (F. O.), Zusammenstellung der Ansichten über Pflanzencultur 759.
- Hofmann (L.), angebliche Reaction zum Nachweis des Phosphors 668.
- Holzberger, vgl. bei Kraut.
- Hoppe-Seyler (F.), optische Eigenschaften des Manganoxys und der Uebermangansäure 228; Verbindung des Cholesterins mit Essigsäure 545; optisches Verhalten der Gallenbestandtheile 651; Zerlegung der s. g. Cholöidinsäure in Cholalsäure, Dyslysin, Cholonsäure u. s. w. 653; Gallensäure im Peruguano 654; Eigenschaften der Lithofellinsäure 654; Vorkommen des Indicans im Menschen- und Thierharn 656; Milchprobe 715; zur Analyse der Galle 717.
- Hornemann (H.), über Bildung von Weinsäure und Traubensäure aus Kohlehydraten 380.
- Horsinek, vgl. bei v. Hauer (K.).
- Horsley (J.), Nachweis der Salpetersäure 671.
- Hottot, Darstellung des Aconitins 451; vgl. auch bei Liegeois.
- Houzeau (A.), über Nachweisung und Bestimmung des Ozons 140, 141.
- Howe, Analyse des Magnesia-Alauns (Pickingerits) von Iquique 833.
- Hoyer mann (G.), Milchprobe 715.
- Huber (C.), über spurweises Vorkommen verschiedener Körper (Vanadinsäure u. s. w.) im Kalkstein, Thon und Braunstein von Gießen 860.
- Huber (R.), Gewinnung des Golds aus den Lösungen in Cyankalium 722.
- Hubrecht (H. F. R.), Bestandtheile des Gaswassers der Gröninger Gasfabrik 779.
- Hübner (H.) und Wehrhane (G.), Darstellung und Eigenschaft des Cyanphosphors 309.
- Hübschmann (J.), über Atrosin, den Farbstoff der Tollkirsche 560.
- Hugueny, über den Einfluß organischer und unorganischer Bestandtheile auf die Trinkbarkeit des Wassers 882.



# Autorenregister.

- Hunt(H.), über die Natur des Jadelits 818.
- Hunt (T. Sterry), sur Geologie des Bitumens und der bituminösen Schiefer 845; chemischer und mineralogischer Zusammenhang metamorphischer Gesteine 856.
- Hunter (J.), Absorptionsvermögen der Kohle für Ammoniak, Kohlensäure und Cyan 90.
- Huppert(H.), Zersetzung des Glycerins durch Salpetersäure 502; Zusammenstellung von Harnuntersuchungen 656; über L. Hofmann's Verfahren zum Nachweis des Phosphors 668; über Erkennung des Gallenfarbstoffs 718.
- Husomann (A.), Reactionen des Morphins und Narcotins 705.
- Husemann (A.) und Marmé (W.), über das Lycin 456.
- Jackson (Ch. T.), Meteoreisen aus dem Land der Dakota-Indianer 907.
- Jacobi (R.), über Gewinnung und Verwerthung des Torfs 775; Apparate zur Verarbeitung von Mineralölen 776.
- Jacobsen, Darstellung von Jodammonium 173.
- Jacoby, vgl. bei Claus (C.).
- Jacquelain, vgl. bei Gaultier de Claubry.
- Janssen, über die tellurischen Streifen des Sonnenspectrums 108.
- Jettel (W.), Analyse einer Kalkconcretion aus Basalt von Auerbach 834.
- Jodin (F. V.), über optische Modificationen des Rohrzuckers 572.
- Johnson (H.S.), Ansicht über Pflanzenernährung 605.
- Johnson (R.), vgl. bei Calvert (F. C.).
- Johnson (S. W.), Zerfließlichkeit des Chlorcalciums 188; Löslichkeit des schwefels. Kalks in Salzsäure 673.
- Johnson (S. W.) und Allen (O. D.), Atomgewicht und Spectrum des Calciums 186.
- Jolly, Zusammensetzung der Flüssigkeit einer Kopfgeschwulst 659.
- Joule (J. P.), Bildung und Eigenschaften verschiedener Amalgame 280; spec. Gew. des festen Quecksilbers 283.
- Joy (Ch. A.), über die Aufschliessung von Beryll und Trennung der Beryllerde von Thonerde 676.
- Jürgensen (Th.), Verhalten des Stickoxyduls gegen Blut 640.
- Jung  
Olivin  
setzun
- Kabs  
mehls  
Salze  
Kämme  
halten  
säure  
158; i  
378.
- v. Káro  
des Sc  
setzun  
der Sc
- Kauer  
von L
- Kekulé  
deriva
- Kellne  
Zusam  
349; i  
nitroci
- Kellow  
tun
- Kempe  
stärke  
Verha  
lische  
der Sc
- Kenng  
des A
- Kersti  
auf F  
der Sc  
671.
- Kessel  
und zu
- Kesle  
stoffut  
metris  
oxyds
- Kesle  
appare  
Behan  
stellur
- King ('  
Steink
- Kirchh  
Linien  
geschi  
tralan
- Kirchn  
setzun  
Electr

- Klein (F.)**, Darstellung von Brommetallen 155.
- Klemm**, Analyse des Hornblende-schiefers von Petersthal 871.
- Klunk (O.)**, über die Bedingungen des Gerinnens der Milch durch Labflüssigkeit 648.
- Knafl (E.)**, krystallisiertes Gold aus Goldamalgam und purpurrothe Modification des Golds 288.
- Knop (A.)**, Krystallform des Chlornatriums 179, der Paraoxybenzoesäure 844; Untersuchung des Pachnoliths 848; Pseudomorphose von kohlen. Kalk nach Apophyllit 851, von Epidot nach Oligoklas 851.
- Knop (W.)**, über Ernährung der Pflanzen in wässrigen Lösungen 606, 607.
- v. Kobell (F.)**, Asterismus an Krystallen verschiedener Systeme 2.
- Köhler**, Vorkommen von Orthoklas-Zwillingen 809.
- Körner (W.)**, vgl. bei Will (H.).
- Kokscharow**, Graphitvarietäten von Irkutsk 791; Krystallform des Pajsbergits 803, des Berylls von Nertschinsk 806, des Euklas 816; Pseudomorphosen von Rutil nach Anatas 849.
- Kolbe (H.)**, Constitution der Mellichsäure und einiger Derivate 856; Isomerieen der Glycolsäure 861.
- Kollman (M. H. J.)**, Analyse eines Kalksteins aus Niederländisch-Indien 874.
- Kopp (H.)**, Beziehungen zwischen Krystallform und Zusammensetzung 4; über abnorme Dampfdichten 41; über specifische Wärme fester Körper 48; Krystallform der schwefels. Magnesia 192; Beziehungen des spec. Gew. und -Volums zur rationellen Formel 303.
- Kosmann (B.)**, Analyse eines porphyrtigen Diorits von Febrbellin 870.
- Kosmann (C.)**, über Zuckerbildung aus Guajakharz 557; über die Bestandtheile der Cap-Alös 596.
- Kraut (K.)**, Verbindung von Magnesia mit Eisenoxyd 191; Verhalten des essigs. Ammoniaks 320; Zersetzung der Hippursäure durch Baryt 848; über Sebaminsäure 858; Spaltung des Atropins in Tropin und Tropasäure 448; flüchtige Basen aus Glycocoll, Nicotin, Morphin und Cinchonin 449; Cymen als Destillationsproduct des Camphers 556; Bestimmung des Chlors bei Gegenwart von Cyan 671; zur Analyse chlorhaltiger Substanzen 700.
- Kraut (K.) und v. Delden (G.)**, Zusammensetzung des Catechins 389.
- Kraut (K.) und Holzberger**, über Chancel's Verfahren zur Bestimmung der Phosphorsäure 669.
- Kraut (K.) und Schlun (Fr.)**, über isomere Modificationen des Anethols 551.
- Kraut (K.) und Wahlforss**, über Wurmseedöl 551.
- Kremer (A.)**, Darstellung von Anilin 410.
- Kremers (P.)**, Zusammenstellung der Elemente in einem Körpernetz 18; Aenderungen der Modification des mittleren Volums 52.
- Kreutzhage**, vgl. bei Gauthier (A.).
- Kromayer (A.)**, über Darstellung von Solanin und Solanidin 450; über Syringin und seine Identität mit Ligustrin 592; Bestandtheile einiger Gewässer Thüringens 683; Analyse des Soolwassers von Frankenhausen 890.
- Krug von Nidda**, octaëdrisches Steinsalz von Staßfurt 841.
- Kühn (G.)**, Bestimmung der Hippursäure 717.
- Künzel (C.)**, volumetrische Bestimmung von Kupfer, Zink und Nickel 693.
- Kuhlmann**, über Anwendung des kohlen. Baryts bei der Sodafabrikation 741; Anwendung von Steinkohlentheer zum Conserviren von Baumaterialien 752; Einwirkung von Gasen auf Mineralien 758.
- Kuhlmann (Fr.)**, Vorkommen des Thalliums 246.
- Kuijper (H. F.)**, Analyse eines Brunnenwassers von Veenhuizen (Niederländisch-Indien) 896.
- Kynaston (J. W.)**, Ermittlung der verdichteten Salzsäure in Sodafabriken 729.
- Lahore (H.)**, Apparat zur Destillation von Schiefeln u. s. w. 776.

- de Laire (G.), Darstellung von Anilinbraun 785.
- Lallemant, spec. Gew. und Wärmecapazität des magnetischen Eisenoxyds 256.
- Lamy, Wirkung des Thalliums auf den Organismus 255.
- Landerer (X.), Jodgehalt einer Herzbeutelflüssigkeit 659.
- Laneau, Darstellung von unterschwefl. Kalk 189, des schwefels. Atropins 447.
- v. Lang (V.), Krystallform des schwefels. Thalliums 254, des Goldes 791, des Lanthanits und Malachits 836, des Mesotyps 819; Eudialyt von Grönland 822.
- Laurent, Verbindung von arseniger Säure mit Schwefelsäure 230.
- Lautemann (E.), Zersetzung zusammengesetzter Aether durch Jodwasserstoff 349; Darstellung der Glycolsäure 359.
- Lauth (Ch.), Verhalten des Schwefelbaryums im Wasserdampf 189.
- Lawes, Gilbert und Pugh (E.), über den Stickstoffgehalt der Ernten 759; Untersuchungen über die Assimilation des Stickstoffs durch Pflanzen 602.
- Leblanc (F.), vgl. bei Deville (Ch. Sainte-Claire).
- Leclanché, Spectrum des Wasserstoffs 111.
- Leconte (Ch.) und Demarquay, Zusammensetzung der Gase des Hydro-pneumothorax 641.
- Lee (J.), vgl. bei Richardson.
- Lefort (J.), Analyse des sauren Wassers aus dem Krater des Popocatepetl 981; Cäsium und Rubidium im Wasser von Sail-lès-Châteaumorand 897.
- Lemaire (J.), über Gährung, Fäulnis und Essigbildung 580, 582.
- Lenssen (E.), über Diffusion von Salzsäure und Chlornatrium 97; vgl. bei Löwenthal (J.).
- Lermer (J. C.), Einfluss des Wasserdampfs auf Blei und Bleilegierungen 240; Darstellung des Hopfenbitters 598; vergleichende Zusammensetzung von Gerste und Malz 764.
- Letheby, Bestimmung des Schwefelkohlenstoffs im Leuchtgas 778.
- Levoir (F. C.), Verhalten des Eisenoxyds gegen Alkalien 257.
- Lewins  
Olivin  
Liebe  
rams  
v. Lieb  
Bildun  
169;  
auf di  
Liégeo  
des A  
Lies-B  
Elsäße  
Liesch  
fahren  
781.  
Lightfo  
mit Ca  
Seife  
Camph  
Liman  
der Bl  
Limpric  
Fleisch  
ciscus  
Linden  
standtl  
ten de  
steryl  
Linnen  
Aceton  
von A  
von A  
Umwand  
Benzhy  
Lipold  
ragda  
Lipper  
von R  
Lippman  
milchsä  
kohlen  
chlorid  
kohlen  
Littro  
Lösch  
Hahne  
Löwe  
Zerset  
Löwen  
über A  
120.  
Loretz  
ralien  
Lorin  
Aceton  
827.

- Lourenço (A. V.)**, über polyatomige Alkohole 468.
- de Luca (S.)**, Entwicklung der Oliven 611; Bildung von Zucker aus der Cellulose der Schlangenhaut 651; Untersuchung von altrömischem Brod und Waizen aus Pompeji 763; über Essigsäure und Glycerin im Wein 774.
- Luckow (C.)**, Anwendung der Cochennilletinctur zum Nachweis der Thonerde 675.
- Ludwig (H.)**, Bestandtheile des Mutterkornes 611; Analyse der Quelle am Frauenberg bei Sondershausen 884.
- Lücke**, Bildung und Eigenschaft des Pyrocynins 658
- Luna (Ramon de)**, über Ozonbildung bei chemischen Processen 141; Darstellung von Stickstoff aus Salmiak und chroms. Kali 158.
- Lunge (G.)**, Apparat zum Entfetten der Wolle 781.
- Lunglmayr (A.)**, Darstellung von Lithion aus Lepidolith 182.
- Lusanna (Ph.)**, über die Säuren des Magensaftes 649.
- de Luyne**, Darstellung und Eigenschaften des Erythrits 503; Gewinnung des Orcins und der Flechtensfarbstoffe 503; essigs. Butyl und Butylalkohol 503; Butylen und Brombutylen 504; Beziehungen des Erythrits zur Butylreihe 505; Verhalten des Orcins gegen verschiedene Agentien 559.
- Macfarlane (Th.)**, Gewinnung von Schwefelsäure und Salzsäure 739; Verfahren zur Darstellung von Soda 742.
- Madelung**, Analyse einer Pseudomorphose von Kalkspath nach Analcim 852.
- Mahla (F.)**, Darstellung und Zusammensetzung des Hydrastins 455.
- Maier (J.)**, Oxydationsproducte der Hippursäure 348.
- Maier (P. J.)**, Analyse des Wassers von Samarang 895, zweier Mineralwasser von Kampong Tjablong 896.
- Malaguti (F.)**, über Bildung und Eigenschaften des magnetischen Eisenoxyds 256; Analyse des Wassers von Dinan (Côtes-du-Nord) 898.
- Maly (R. L.)**, Zusammensetzung der Abietinsäure und einiger abietins. Salze 402; Ammoniaksalze der Harnsäure 621.
- Mangon (Hervé)**, über Bewässerung der Wiesen 756; Zusammensetzung und Menge der durch französische Flüsse dem Meere zugeführten festen Stoffe 756.
- Mann (C.)**, Prüfung des Chinins auf Chinidin 707.
- Marignac (C.)**, über abnorme Dampfdichten 41; über wolframs., fluorwolframs. und kieselwolframs. Salze 216.
- Marmé (W.)**, vgl. bei Husemann (A.).
- Marquis (Ed.)**, Zusammensetzung des chimischen Schwefels 790.
- Marsilly (Commines)**, Untersuchung von Steinkohlen 778.
- Martin (A.)**, Versilberung des Glases 753.
- Mascart**, photographische Darstellung des Sonnenspectrums 101; Verhalten der chemischen Spectra einiger Metalle 107.
- Maskelyne (N. St.)**, Krystallform des Columbites von Monte Video 830; Vorkommen und Krystallform des Connellits in Cornwall 840; über die Bedeutung des Studiums der Meteoriten 903; Meteoritenfall von Butsura (Indien) 903; Beschreibung verschiedener Meteoriten 904.
- Matteucci (Ch.)**, über Diffusion der Gase 23.
- Matthiessen (A.) und Foster (G. C.)**, über Narcotin und seine Zersetzungsproducte 445.
- Matthiessen und Vogt**, electrisches Leitungsvermögen des Thalliums 249.
- Maumené (E. J.)**, Destillation gemischter Flüssigkeiten 61; Zusammensetzung des Harns bei zuckerfreier Harnruhr 656; über das Verhalten des Weins an der Luft 770, 771; Ursache des Weingeruchs 773; über den Essigsäuregehalt des Weins 774.
- Mayer (F. F.)**, Zusammenstellung der Untersuchungen über Scrophularineen 612; volumetrische Bestimmung organischer Basen 703.
- McKinlay (W.)**, volumetrische Prüfung des Indigs 713.

- M'Donnel (R.)**, - Vorkommen der stärkeartigen Substanz der Leber in embryonalen Geweben 651.
- Meißner (G.)**, Untersuchungen über activen Sauerstoff 126 ff.; über das Verhalten von Wasserstoffhyperoxyd 144; Verhalten von Salzen organischer Säuren gegen Jodkalium und Oxydationsmittel 153; vgl. bei Kirchner.
- Melsens**, Bericht über Conserviren des Holzes durch Steinkohlentheeröl 781.
- Mene (Ch.)**, Kohlensäuregehalt der Atmosphäre zu verschiedenen Zeiten 667; Elementaranalyse mit chlors Kali 700; Zusammensetzung des englischen Grüns 787.
- Mercer**, Atomgewicht des Cäsiums 189.
- Meyer (L.)**, Krystallform des Desoxalsäureäthyläthers 383; Vorrichtung zum Reinigen von Quecksilber 660; Bestimmung der Kohlensäure in Mineralwässern 686; vgl. bei Heidenhain (R.).
- Michaelson (J. A.)**, Analyse des körnigen Magneteisensteins von Ytterby 800; Zusammensetzung des Schefferits 804; Analyse des Radio-liths von Brevig 819, des Bragits 880, des Hedyphans von Långebanshytta 840.
- Michaelson (J. A.) und Nobel**, Analyse eines orthitähnlichen Minerals von Aarö 815.
- Miller (W. Allen)**, über die photographische Wirkung der chemischen Spectra von Metallen 104; Spectrum des Thalliums 112; vgl. bei Higgins (W.).
- Miller (W. H.)**, Krystallform der Larixinsäure 401, des Traubenzuckerbromnatriums 574.
- Millon (E.)**, über den Ammoniakgehalt gährender Flüssigkeiten 583.
- Millon (E.) und Commaile**, Atomgewicht des Kupfers 270; grüne Färbung von Kupfersalzen und Darstellung von reinem Kupfer 274; schweflige Kupferoxydoxydul 277; Anwendung von Kupferchlorärammoniak zur Fällung von metallischem Silber 283; Löslichkeit des Chlorsilbers in Ammoniak 284; Platinverbindung  $\text{CuCl}$ ,  $\text{PtCl}$ ,  $2\text{NH}_3$  289; Bestimmung des Kupfers 694.
- Mills (Nitraz)**
- Mitsch**
- Mitsch** wirku
- Mitsch** einer
- Hochl** eines
- eck 8**
- eck 8**
- Mohr** phospho
- mung**
- Schw**
- trisch**
- 690;**
- Priori**
- bezüg**
- Damn**
- Geste**
- Salze**
- Maiso:**
- Moiss:**
- Menn**
- Mongi**
- tigen**
- dem**
- 778.**
- Menie**
- sucke**
- Monoy**
- phers**
- Morea**
- Luft**
- Morko**
- berac**
- Mosse**
- Düng**
- Mällei**
- timon**
- Mülle:**
- Verw**
- mente**
- Milch**
- gähre**
- Mülle**
- 663;**
- und**
- Mülle**
- Nitro**
- Mulde**
- schlu**
- Speci**
- aus**
- stoffe**
- punk**

- Verbindungen der Cellulose mit Basen 565; Bildung von Zucker aus Papier 567; Verhalten der Schiefsbaumwolle gegen Kupferoxydammoniak 568; Bildung des Guanins 620; Abwesenheit des Natrons in ausgeathmeter Luft 639; Bestimmung von Rohrzucker mittelst des Saccharimeters 709; Gradnirung von Baretten 719; über Bereitung des Indigs 786.
- Muth, Analyse des s. g. Wismuthsilbers von Schapbach 798.
- Nägeli, Verhalten des Jods gegen Stärkmehl und zellige Membranen 571.
- Napier, Dynamik des galvanischen Stroms 115.
- Naquet (A.), Verhalten des Di- und Trichlortoluols 536.
- Nannheim, Darstellung officineller Phosphorsäure 145.
- Nawrocki (F.), Bestimmung des Sauerstoffs im Blut mittelst Kohlenoxyd 640.
- Neese (N.), Löslichkeit des phosphor. Natrons 180.
- Nefzler, Analyse des Feldspaths von Schapbach 809, des zweiaxigen Glimmers aus dem Renchthal 820, des Porphyrs von Sulzbach und Antogast 863, verschiedener Granite des Schwarzwaldes 864 ff, von Gneus aus dem Renchthal 870, eines Dolomits von Oppensau 875, eines Absatzes der Sophienquelle von Petersthal 887.
- Neubauer (C.), Bestimmung des Kreatins und Nachweis der Abwesenheit von Kreatinin im normalen Muskelfleisch 645.
- Newton (H. A.), kosmischer Ursprung der Sternschnuppenschwärme 900.
- Newton (W. E.), Darstellung eines gelben Naphtalinfarbstoffs 786.
- Nicholson (E.), Beziehung des spec. Gew. des Harns zum Harnstoffgehalt 716.
- Nickles (J.), Identität des Wasiumoxyds mit Yttererde 201; Doppelsalze der Butteressigsäure 831; über Bereitung und Eigenschaften des Schaumweins (vin de pelle) 768; Fluor- und Kalkgehalt des Wassers von Vittel 897.
- Nobbe (F.) und Siegert (Th.), über Chlorbedarf des Buchweizens 606.
- Nobel, vgl. bei Michaelson (J. A.).
- Odling (W.), Moleculargewicht des Wassers 13; Nachweis des Arsens im Kupfer 682.
- v. Oefele (A.), über Diäthylsulfon und Triäthylsulphylverbindungen 482.
- Oesten, Analyse von amerikanischem und grönländischem Columbit 828.
- Oppenheim, über Menthylverbindungen 540; über essigs. Terpin 541.
- Oppenheim (A.), vgl. bei Versmann (F.).
- Ordway (J. M.), Verhalten von Wasserglas gegen Wasser und Salze 748; vgl. auch bei Storer (Fr.).
- Osann (H.), Spectroscop 114; über Ozonwasserstoff 143.
- Otto (R.), Zusammensetzung der Erucasäure 335; Bleisalze der Aepfelsäure, Malein- und Pumasäure 378, der Citronensäure, Aconit-, Itacon-, Citracon- und Mesaconsäure 384.
- Oudemans j. (A. C.), flüchtige Säuren der Cocobutter 331; Salze der Laurinsäure 331; fette Säuren des Mohnöls 333; Säuren der Shea-Butter 333; Verhalten der Stearinsäure gegen Brom 334.
- Palm (C.), Bestandtheile der Rinde und der Asche von *Alstonia constricta* 615.
- Palm (R.), über Sulfurete von Pflanzenbasen 433.
- Panten (G.), über Stammer's Chromoscop zur Prüfung von Zucker 766.
- Pape (C.), über die spezifische Wärmeschwefels. Salze 46.
- Pasteur (L.), über das Ferment des weins. Kalks 382; Färbung des Holzkörpers durch Säuren 565; Untersuchungen über Gährung, Fäulniss und Verwesung 578 ff., 584; Bildung von Häminkrystallen in vor Fäulniss geschütztem Blut 645; Einfluss des atmosphärischen Sauerstoffs bei der Berditung des Weins 767; über Bildung von Essigsäure bei der alkoholischen Gährung 774.
- Patera, Verarbeitung güldischer Silbererze 723.
- Paul (B. H.), über Diffusion von Dämpfen 42.

- Paulet**, Wirkung des Thalliums auf den Organismus 255.  
**Pauly (H.)**, über Minette und Glimmer-Porphyrite des Odenwaldes 864.  
**Payen**, Bericht über Gellis' Verfahren zur Gewinnung von Blutlaugensalz 746; Erkennung von Stärkmehl in der Cacaomasse 762; Bericht über Vorschläge zum Klären von Zuckersaft 765; über Moison's Verfahren zum Entfetten der Wolle 781.  
**Péan de Saint-Gilles**, vgl. bei Berthelot.  
**Peckolt (Th.)**, Bestandtheile der Wurzel von *Trianosperma scifolia* 614.  
**Peirce (C. S.)**, Interpenetration der Materie 7.  
**Pelouse (J.) und Cahours (A.)**, Kohlenwasserstoffe des amerikanischen Steinöls und daraus abgeleitete Verbindungen 523.  
**Peltzer (H.)**, Doppelsalz von unterschwefl. Kupferoxyduloxyd mit unterschwefl. Natron 276; Verhalten von Mehrfach-Schwefelammonium zu ammoniakalischer Kupferlösung und Schwefelkupfer-Schwefelammonium 278; Analyse des Fahlerzes von Schwab und des Aftonits vom Gardsee 799.  
**Perkin (W. H.)**, Umwandlung der Chlormaleinsäure in Bernsteinsäure 380; über Mauveïn (Anilinpurpur) 420.  
**Perkin (W. H.) und Church (A. H.)**, Bildung von Azodinaphtyldiamin aus Naphtylaminsalzen, über Nitrophenylin und Azodinaphtyldiamin 431.  
**Perls**, Zersetzung des Glycerins durch Nalpetersäure 502.  
**Personne (J.)**, volumetrische Bestimmung des Quecksilbers 696.  
**Persoz (J.)**, über Wolframsäure und wolframs. Salze 213; Bestimmung der Gerbsäure 714.  
**Peters (K. F.)**, über den Szajbelyit 836.  
**Pettenkofer (Max) und Voit (C.)**, Untersuchungen über Respiration 635.  
**Pfaundler**, vgl. bei Hlasiwetz.  
**Pfeffer (W.)**, Zusammensetzung eines Gichtknotens 659.  
**Pfeiffer (E.)**, Spaltungsproducte des Atropins durch Natron und durch Chromsäure 449; Analyse des Meteor-eisens von Parnallee 910.  
**Phipso** active  
**Molyb**  
**Ozonis**  
**Gährun**  
**Vorko**  
**standtl**  
**lyse v**  
**Ammo**  
**des v**  
**Vorko**  
**Thon**  
**vanadi**  
**sen 87**  
**Pierre**  
**Waizen**  
**gehalt**  
**wickel**  
**Piesse**  
**Atheris**  
**Pisani**  
**Brevig**  
**Brevig**  
**Playfa**  
**Säuren**  
**Plücke**  
**109.**  
**Plücke**  
**Spectr**  
**109;**  
**dungen**  
**Podzin**  
**Analy**  
**hof in**  
**Pönsge**  
**und D**  
**Poev (**  
**Pflanz**  
**Poggia**  
**Natron**  
**Pollak**  
**equise**  
**von C**  
**Porci**  
**des El**  
**Potter**  
**oberha**  
**punktl**  
**Pouille**  
**14.**  
**Ponma**  
**Chlor**  
**ren de**  
**Price (**  
**784.**  
**Pugh (**

Ragatz, Analyse des Karlsbader Sprudels 898.

Rammelsberg (C.), Heteromorphie elementarer Körper 2; Krystallform des zweifach-chroms. Ammoniake 225; über krystallisirte Zinnhüttenproducte und Metalllegirungen 239; Krystallform und Zusammensetzung des Roh-eisens 260; Krystallform der Violur-säure 627; Trennung des Zinnoxyds von Wolframsäure 678

Raoult, Wärmeeffect des galvanischen Stroms 115.

vom Rath (G.), Analyse des Missonits 812; Krystallform und Analyse des Mejonits vom Laacher See 812; Zusammensetzung des Orthits (Bucklandits) von Laach 814; Krystallform des Magnesiaglimmers von Laach 821; Untersuchung des Noseans und Hadyns vom Laacher See 822; Krystallform des Turnerits von Taveach 824; Unter-suchung des Pachnoliths 848; Ana-lyse des Melaphyre von Predazzo 865, der Noscanphonoliths der Eifel 865, des Leucitophyre der Eifel 867.

Raulin, Bedingungen der Entwickelung von Mucedineen 408.

Reck (H.), Vorkommen von Natron-salpeter und Boronatrocalcit in Peru 826.

Redtenbacher (J.), Analyse des Was-sers des Johannisbades 892.

Regnault (J.), über den Brechungs-index von Salzlösungen und deren Mischung 100.

Regnault (J.), Dichtigkeit des Wasserdampfs im leeren und gaserfüllten Raum 18; spec. Wärme von Flüssigkeiten 58; Spannkraft der Dämpfe verschiedener Flüssigkeiten im leeren Raum 64; Siedepunkte verschiedener Flüssigkeiten 69; Spannkraft der Dämpfe im gaserfüllten Raum 70, der Dämpfe aus gemengten Flüssigkeiten 71; Einfluß des Aggregatzustandes auf die Spannkraft der Dämpfe 73; Schmelzpunkte verschiedener Körper 74; latente Wärme der Dämpfe 74; totale Verdampfungswärme von Flüssigkeiten 77; spec. Wärme elastisch-flüssiger Körper 77; Beziehungen zwischen der spec. Wärme elastisch-flüssiger Körper und ihrer Dichte oder ihrem Atomgewicht 83; Compressibi-

lilität der Gase 87; Apparat zur frac-tionirten Destillation 720

Reich (F.), Verbindung von arseniger Säure mit Schwefelsäure 280; über den Magnetismus des Heideberges im Fichtelgebirge 854.

Reich (F.) und Richter (Th.), Dar-stellung und Eigenschaften des In-diums 286.

Reichardt (E.), Ammoniak und Sal-petersäure im Hagel 171; Eisen- und Arsengehalt des Graupflegglanzers von Schleis 282; über das Mercuria-lin 457; Producte der Zersetzung von Traubenzucker durch Kupferoxydalkali 575; Zusammensetzung verschiedener Kalksteine von Jena 871.

v. Reichenbach (Reinh.), über Licht- und Wärmerechnungen bei Meteoritenfällen 900; Verhalten gewisser Meteoriten gegen Säuren 911.

Reinecke (A.), über Darstellung und Zusammensetzung von Chromschwefelcyanverbindungen 818.

Reinecke (A.) und Bellstein (F.), Umwandlung der salicyligen Säure in Saligenin 849.

Reinsch (H.), Darstellung reiner Kohlensäure 146; Bestandtheile der Wurzel von Apium graveolens 612; Chenopodin 618.

Reischauer (G. G.), Darstellung von Kupferoxyd zur organischen Analyse 274; Anwendung des kohlens. Natrons zur Titerstellung von Alkali und Säure 668; Trocknen kochender Substanzen 698; Bestimmung von Zucker, Dextrin und Alkohol im Bier 711; Herstellung von Dreiflüßen u. s. w. aus Glas 719.

Reiset (J.), Untersuchungen über den Respirationsproceß der Thiere 687; über den Werth der Runkelrüben zur Viehmast 774.

Reissig (Th.), bors. Kalk 177; Untersuchen einiger Rubidiumverbindungen 186.

Renner (J.), Ursache des Feuchtwerdens von Rohrzucker 166.

Reynolds (E. J.), Empfindlichkeit der Reagentien auf unterschwefligs. Natron 670.

Reynoso (A.), Trennung der Magnesia von Alkalien 675; Anwendung von schwefligs. Kalk zum Klären des Zuckersafts 766.



Richardson, Verarbeitung von antimonhaltigem Blei 724.  
 Richardson und Lee (J.), über Verluste bei der Darstellung von Blutlaugensalzsäure 746.  
 Riche (A.), über die Identität von Chlor- und Bromphenyl mit Mono-Chlorbenzol und -Brombenzol 585.  
 Riche (A.) und Berard (P.), über Acetotoluol 428.  
 Rieth (R.) und Beilstein (F.), Darstellung des Zinkäthyls 477; Verhalten des Zinkäthyls gegen Aldehyd und Aceton 477; Darstellung von Jodäthyl 480.  
 Riley (E.), Nachweis und Bestimmung der Titansäure 678; Titangehalt des Roheisens 782.  
 Rialer-Bounat (H.), Bestimmung der Gerbsäure 414.  
 Ritthausen (H.), Vorkommen des Trimethylamins im Weizenbrand 407; Vorkommen des Cholesterins im Fett des Weizenklebers 544; Zusammensetzung und Verhalten des Pflanzenleims 618.  
 de la Rive (A.), über Fortpflanzung der Electricität in Gasen 114.  
 de la Rive (L.), spec. Gew. und elektrisches Leitungsvermögen des Thalliums 249.  
 Robinet, Apparat zur Analyse der Gase des Wassers 685; Bestandtheile des Pariser Regenwassers 865.  
 Robinson (J.), vgl. bei Wanklyn.  
 Rochleder (Fr.), über Fraxin, Aesculin und Aesculin als Bestandtheile der Rostkastanie 588; über Daphnin und Daphnetin 591; Bildung des Rottlerins aus Alein und Homologie mit Purpurin und Chrysophansäure 598.  
 Rodwell (G. F.), Verhalten des schwefels. Bleis und Schwefelbleis gegen Wasserstoff und Kohlenoxyd 242; Vorrichtung zum Erhitzen von Röhren 721.  
 Rüdors (E.), Zuckerarten verschiedener Honigsorten 574.  
 Röllig (J.), Gasentwicklungsapparat 720.  
 Römer (F.), Krystallform des Scheelits vom Aupathal 825, des Thénardits 831.  
 Röpper (W. F.), Vorkommen des Thalliums 246.

Röser (E.), Aethe von Föhren- und Fichtenholz 617.  
 Rösner, Producte des Röstens gold- und silberhaltiger Erze mit Kochsalz 728.  
 Röthe (C.), Analyse verschiedener Granite aus dem Ries 864; Analyse des Basalts von Gottenbach 869, von verwittertem Gneus aus dem Ries 871, verschiedener Trafsvarietäten aus dem Ries 877.  
 Rollet (A.), Darstellung und Eigenschaften der Teichmann'schen Blut- oder Häminkrystalle 644.  
 Roscoe (H. E.), über Intensität der chemischen Strahlen der Sonne 101; über Anwendung der Spectralanalyse bei der Stahlfabrikation 112; Bestandtheile des Meteoriten von Alais 907; vgl. bei Bunsen.  
 Rose (G.), Krystallform des Natronhydrats 178; Verzeichniss der Meteoriten des Berliner Museums 904; über die Meteoritenfalle von Jacobstadt (Kurland) und Pillistfer (Nord-Livland) 906; Meteorit von der Sierra de Chaco (Chilo) 909.  
 Rose (H.), über Quadrantoxys 178; über Kalium- und Natriumsulphid 181; Darstellung und Eigenschaften des Kupferquadrantoxys 271; Bestimmung des Quecksilbers im Jodquecksilber 696; Untersuchungen über niobhaltige Mineralien (Columbit, Samarskit, Fergusonit und Tyrit) 827.  
 Rottler, wirksamer Bestandtheil des Steinkohlentheeröls beim Conserviren von Holz 760.  
 Roussin (Z.), Zersetzung des Nitroprussidnatriums im Licht 809; über die Assimilation isomorpher Substanzen bei Hühnern 644.  
 Roux, Analyse des Wassers des toten Meeres 685.  
 Rückolt, Analyse einiger Quellwasser bei Buttsbüdt 884.  
 Russel (J. W.), Atomgewicht des Kobalts 265, des Nickels 269.  
 Russel (J. Scott), vgl. bei Gladstone.  
 Rutherford (L. M.), über die Spectra von Gestirnen 108; Spectra des Natriums und Kaliums 112.  
 de Saint-Cricq-Casaux, über hydraulischen Kalk 750.

- Saintpierre (C.), Analyse pleuritischer Exsudate 658.
- Salleron (J.), Correcteur gazométrique 660.
- Salm-Horstmar., über Härte u. s. w. von Quarzkrystallen 801.
- Sandberger (Fr.), über das sogenannte Wismuthsilber des Schapbacher Thals 797.
- Sartorius von Waltershausen, Krystallf. des Diamants 791; über Berechnungsmethoden der Bestandtheile krystallinischer Gesteine 862.
- Sauerwein, Zusammensetzung des Tahiti-Golds 725.
- Saytzeff (C.), Bildung von Paraoxybenzoesäure aus Anissäure 348.
- Scacchi, Polyedrie der Krystalle 1.
- Schacht (J. E.), Prüfung des Opiums auf Morphin 706; Prüfung der Chinarinde 707.
- Schaeffer (C.), Analyse des Sauerbrunnens von Matheis 890.
- Schafarik (A.), spec. Gew. verschiedener Verbindungen 15; Beobachtungen über Vanadinverbindungen 219; Verhalten der Chromsäure 224; Darstellung von Ferridcyanwasserstoff 806; von Nitroprussidnatrium 809.
- Schank, Zersetzung von Schwefelnatrium durch Kohlensäure und Wasserdampf 741.
- Scharff (Fr.), verzernte Bleiglanzkrystalle von Mineral point 795.
- Scharlée (A.), Untersuchung der Wasser von Pekalongan 897.
- Scheeffer, Apparat zur Bestimmung des Alkohols im Wein 720.
- Scheerer (Th.), Zusammensetzung des färbenden Bestandtheils im Elaeolith von Brevig 802; über die Natur des Spreusteins 851.
- Scheerer (Th.) und Thiele, Analyse des Elaeoliths von Brevig 811.
- Scheibler (C.), Verhalten des aus Rohrzucker gebildeten Traubenzuckers im Licht 574.
- Schenck (H.), Umwandlung der Nelkenäure in Eugetinsäure 852.
- Scheurer-Kestner (A.), über die sechselementige Natur des Eisens und verschiedene Eisensalze 257; über Anilinviolett 421; über die Vorgänge bei der Sodabildung 789; über Anwendung des Baryts bei der Sodafabrikation 741; Verhalten von Wasserglas beim Kochen mit Wasser 748; über feuerfeste Backsteine 750; Analyse des Steinsalzes von Dieuze 841; Analyse von Eisenbeizen 783.
- Schiel (J.), Darstellung von Bromkohlenensäure 155.
- Schiff (H.), über Säuren mit condensirten Radicalen 119; Darstellung des chrom-schwefel. Kalis 226; über Ditartrylsäure, Isotartridsäure; Citronensäure und Dibernsteinsäure 383; über Metallanile und Anilinroth 411; Bildung und Zusammensetzung des Anilinblaus 419; Anilingelb 420; Verbindungen des Chinolins mit Metallsalzen 429; Bildung von Oxynaphthylamin 433.
- Schilling (G.), Verhalten des Glycolls gegen Jodäthyl 861.
- Schlagdenhauffen (F.), Electrolyse von Cyanverbindungen 805; Darstellung des Bittermandelwassers 339.
- Schlun (Fr.), vgl. bei Kraut.
- Schmid (E. E.), Analyse eines Labradorits aus der Rheinpfalz 810; Vorkommen und Krystallform des Celestins der Thüringer Trias 831; Umwandlung von Gyps in Schaumkalk in Thüringen 852; über den schwarzen Melaphyr der Rheinpfalz 865.
- Schmidt (P.), Analyse eines dolomitischen Kalks von Wunsiedel 875.
- Schmidt (C.), Prioritätsanspruch über Bildung von Bernsteinsäure bei der Gährung 584; Untersuchung der Brunnenwasser von Dorpat 900.
- Schmidt (J. F. Jul.), über ein 1863 in Athen beobachtetes Meteor 900.
- Schmitt (A.), Verhalten der Zimmtsäure gegen Brom 351.
- Schnitzer (G.), über Zusammensetzung und Verfälschung des Weinstein 749; Darstellung von Chromgrün 786.
- Schönbein, über Bildung von Wasserstoffhyperoxyd und Ozon 143; Verhalten der schwefligen Säure gegen beweglichen Sauerstoff enthaltende Verbindungen 151; Verhalten von Chlor, Brom, Jod und Chlorbrom zu oxydirbaren Substanzen 156; über die Verbreitung von salpetrig. und salpeters. Salzen in Pflanzen 159; Verhalten von Pflanzen- und Thierstoffen gegen Wasserstoffhyperoxyd

- und Gasfactimeter 577; Ansicht über Gährvorgänge 578; Verhalten des Sauerstoffs gegen das Blut bei der Respiration 639; über die Natur der Farbstoffe im Flussspath und Antozonit 842.
- Schönichen, über Vorkommen von Galmei in Spanien 802; Analyse eines Zinksilicats 819, eines Zinkspaths aus Spanien 834.
- Schöyen (A.), über Nachweisung des Ammoniaks mittelst Quecksilberchlorid 169.
- Schoof, Analyse der Schwefelquellen von Eilsen 889.
- Schorlemmer (C.). Verhalten des Chlors gegen Aethyl-Amyl und Amyl 468; Kohlenwasserstoffe des amerikanischen Steinöls, insbesondere Oenanthylverbindungen 531.
- Schrader (C.), über Darstellung von schwefels. Natron und Salzsäure in Sodafabriken 739.
- Schrauf (A.), über das hexagonale Krystallsystem 1; Einfluß der chemischen Zusammensetzung auf die Fortpflanzungsgeschwindigkeit des Lichts 98; Meteoritenfall von San Giuliano 904.
- Schuch (L.), Verhalten des Kryoliths gegen Natronlauge 193.
- Schür (O.), Darstellung von Milchglas mit Guano 753.
- Schultze (H.), Darstellung krystallisirter wolframs. Salze 215; Darstellung krystallisirter molybdäns. Salze 217.
- Schulze (Fr.), Methode der gasvolumetrischen Analyse 660; Salpetergehalt verschiedener Pflanzen 662; Analyse der Stahlsquelle von Doberan 890.
- Schwanert (H.), über Camphresinsäure und andere durch Oxydation des Camphers und verschiedener ätherischer Oele entstehende Körper 395.
- Schwartz (Alf.), über Benzoyl-Indigotin und -Isatin 557.
- Schwarz (H.), volumetrische Bestimmung des Bleis, der Schwefelsäure und Phosphorsäure 685.
- Secchi, über die Spectra einiger Gestirne 108.
- Sell (E.), Derivate des Toluidins 425.
- Sestini
- Jodsch
- oxals.
- Short (
- Siegert
- Siemen
- felsäure
- Siewer
- und d
- sungen
- silber
- der Sa
- Silvest
- des Me
- Simler
- Simpso
- säure
- stellung
- Umwand
- pyljod
- Jodprop
- Smee (
- Bildung
- Smith (
- Gasen
- v. Sonn
- Szajbel
- Sonstadt
- zur Dar
- Sorby (
- chemisch
- lichkeit
- Sorby (H
- röllen
- Soret (J
- bei der
- über das
- Souchay
- säure in
- Specht
- action
- 668.
- Sprengel
- säure 6
- Städel (
- lösung
- Stahlsch
- stickstof
- von Jo
- 403.
- Stamme
- lösung
- aspirato
- Anwend
- über Vi
- kation 7

- Troost**, vgl. bei Deville (H. Sainte-Claire).
- Tschermak** (G.), Wage für mineralogische Zwecke 14; Krystallform des Cocalins 447; Vergleichung des Astrophyllits mit Anthophyllit 821; Kalkconcretion im Basalt von Auerbach 834; Krystallform des Triphylins von Rabenstein und des Heterosits 837; Pseudomorphose von Chlorit (Helminth) nach Quarz 849, von Diathen nach Andalusit 850, von Quarz nach Apophyllit 850, von Quarz nach Orthoklas 851, von Albit und Epidot nach Wernerit 852, von Stilpnosiderit nach Glimmer 852, von Kalkspath nach Analcim 852, von Grüneisenerz nach Triphylin 853; über die Entstehungsfolge von Mineralien in Graniten 855; über Einschlüsse von Serpentin in Feldspath 856; über Bildung von Mandelsteinen 856.
- Tütscheff** (J.), Darstellung des benzoës. Aethylmercaptans 483.
- Ullik** (F.), Analyse der Therme von Gastein 891.
- Valz** (B.), Spectroscop zu astronomischen Zwecken 114.
- Versmann** (F.) und **Oppenheim** (A.), Anwendung von phosphors. und salzs. Ammoniak zum Unverbrennlichmachen von Geweben 781.
- Viefhaus** (A.), Bildung von chroms. Kupferoxyd aus chroms. Baryt und Kupfervitriol 277.
- Ville** (G.), Einfluss organischer Substanzen auf Pflanzenentwicklung 609.
- Vincent** (A.), über Nachweis des Morphins in Vergiftungsfällen 706.
- Vogel** (A.), Bildung von Chromoxyd aus Chlorchromsäure und Schwefelwasserstoff 227; Ermittlung des Brennwerts fester Oele 713; optische Milchprobe 714; über amerikanisches Erdöl 776; über die Beschaffenheit des Brunnenwassers der Vorstädte Münchens 883.
- Vogel** (H.), Verhalten von Silbersalzen im Licht und Vorgang beim Hervorrufen photographischer Bilder 284.
- Vogt**, vgl. bei Matthiessen.
- Vohl** (H.), Darstellung von Nitrobenzol und Anilin 410, 784; Untersuchung
- von ne  
den  
Leuch  
Voit (C  
Nahrung  
Taube  
(Max)  
Wagne  
oxydul  
mittel  
Wagne  
Färber  
Wahlfo  
v. Walte  
der H  
734.  
Walter  
Wankly  
mische  
Wankly  
(E.),  
bindung  
Wankly  
des Sa  
bindung  
Wankly  
Verhalte  
38, 40.  
Ward (J  
(A. W.)  
Ward (T  
nung v  
Waring  
Citronen  
von Pt  
Waters  
Notatio  
mischen  
Gase 11  
Wayne  
der Stei  
Weber  
Säure  
metall  
salpetrig  
Modific  
andere  
halten  
Bildung  
lyse de  
880.  
Websky  
Adulara  
Wehrha

Weidner, Vorkommen des Phenakits in Mexico 805.

Weil (F.), Filtrirapparat 719; über amerikanisches Erdöl 777; über Farbmaterien aus Montevideo 786.

Weiss (Ch. R.), Schillerspath von Todtmoos 817.

Weltzien (C.), Formeln der Mellithsäurederivate 857.

Wertheim (Th.), Darstellung und Eigenschaften des Conydrins 435; Zusammensetzung und Eigenschaften des Azoconydrins 437; Verhalten des Piperidins zu salpetriger Säure 439; Verbindung des Nicotins mit Jod und mit Salzen 441.

Werther (G.), Spectrum und Thalliumgehalt des Tellurs 235; Verhalten von unterschwefl. Ammoniak zu Eisenoxydsalzen 668; Producte der Electrolyse des Glycerins 502.

Wichelhaus (H.), Analyse des Meteoritens von St. Rosa, Mexico 909.

Wicke (W.), vgl. bei Wöhler.

Wiederhold (E.), Zersetzung des chlors. Kali's durch katalytische Substanzen 157; Darstellung und Zusammensetzung des festen Arsenwasserstoffs 281; über amerikanisches Erdöl 776.

Wiener (Ch.), atomistisches Wesen des tropfbar-flüssigen Zustandes 7.

Wiesner (J.), mikroskopisches Verhalten thierischer Gewebe gegen Kupferoxydammoniak 649.

Wilbrand (J.), Darstellung des Trinitrotoluols 538.

Wilbrand (J.) und Reilstein (F.), über Nitrodracylsäure und daraus entstehende Körper 341; Reduction der Nitrobenzoesäure 342.

Wilde (C.), Verhalten der Citronensäure gegen Schwefelsäure 384; Verhalten der Chelidonsäure in der Wärme und gegen Brom 387.

de Wilde (P.), Verhalten salpeters. und salpetrig. Salze gegen Natriumamalgam 678.

Wildenstein (R.), Anwendung des Hämatoxylinpapiers 663; Werthbestimmung gerbstoffhaltiger Materialien 714.

Will (H.), über Bild. von Cyanallyl 499.

Will (H.) und Körner (W.), Darstellung, Zusammensetzung und Metamorphose des myron. Kalis 495.

Williams (G. Gr.), Einwirkung des Jodamyls auf Lepidin (Cyanin, Chinolinblau oder Pelaminjodür) 429; über Lepamin und mit dem Chinolin verwandte Basen 430; Bereitung von Anilinroth 784; Analyse des Bathvilits 845.

Williams (W. M.), Flammofen zur Destillation von Schieferen u. s. w. 775.

Williamson (A. W.), Dynamik des galvanischen Stroms auf Grund der Bewegung der Atome 115.

Willm (E.), Doppelsalze von Chlorthallium mit Salmiak 251; volumetrische Bestimmung des Thalliums 689.

v. Winwarder (R.), Bericht über Mongruel's Verfahren, Leuchtgas mit den Dämpfen von Kohlenwasserstoffen zu sättigen 778.

v. Winkler (B.), Analyse von Kalksteinen 874.

Winkler (Cl.), Verhalten einer Lösung von Kupferchlorür in unterschwefl. Natron 275; über Thomson's Verfahren zur Trennung von Nickel und Kobalt 692.

Winogradoff, Bestimmung von Glykogen und Zucker in der Leber 710.

Wiser (D. F.), Vorkommen von gediegen Silber im Verrucano der Müttschenalp und von Kupfer und Silber am Flumser Berg 792; Kupfermanganerz von Braubach 901; Anatekrystalle aus dem Grieserthale 901.

Wislicenus (J.), Synthese der Aethylen- und Aethylidenmilchsäure 370; Umwandlung der Pyrotraubensäure in Milchsäure 373; Verhalten der phosphorigen Säure gegen Jod 374.

Wittstein (G. C.), Löslichkeit des phosphors. Natrons 181; Hydrat des Chinins 442; über die Entdeckung des Berberins 451; Bestimmung des Broms neben Chlor 670; Bestätigung der Löslichkeit des oxals. Kalks in Magnesiumsalzen 674; Bestimmung der arsens. Ammoniak-Magnesia 682; Milchprobe 715; Eigenschaften verschiedener flüssiger Leuchtstoffe 717.

Wöhler (F.), Darstellung von krystallisirtem Silicium 203; über Kieselcalcium, Siliceon und Lensen 203 ff.

# Autorenregister.

- Wöhler (F.) und Wicke (W.),** Untersuchung des Meteorisens von Oberkirchen (Schaumburg) 904.  
**Woieloff (D.),** Gewinnung von Jodallyl und Jodpropyl aus Glycerin 494; Einwirkung von Zink und Eisen auf Jodallyl 495; Versuche zur Darstellung des Allylenglycols 501.  
**Wolf (W.),** Bestimmung der Salpetersäure 672.  
**Wood (C. H.),** Darstellung von Kaliseife zur Prüfung der Härte des Wassers 666.  
**Woods,** Bestimmung der organischen Substanz des Trinkwassers 701.  
**Wüllner (A.),** Verhalten des Jodspectrums 109.  
**Wurts (A.),** über Diglycolsäure, Diglycolimid und Diglycoläthylsäure 862; über Aethylenoxyd und Polyäthylalkohole 486; Kohlenwasserstoffe aus Zinkäthyl und Jodallyl 492; aus Amylalkohol durch Einwirkung von Chlorsink entstehende Kohlenhyessig 516.  
**Wyn a**  
**Zabeli**  
 in H  
 stimm  
 717.  
**Zeidle**  
 phyr  
 v. Zep  
 des s  
 cony  
 wasse  
 über  
 809;  
 813.  
**Zirkel**  
 865.  
**Zwen**  
 (H),  
 klee



## Sachregister.

---

Anal.	bedeutet	Analyse.
Anw.	"	Anwendung.
Atomw.	"	Atomwärme.
Best.	"	Bestimmung.
Bild.	"	Bildung.
Const.	"	Constitution.
Darst.	"	Darstellung.
Einw.	"	Einwirkung.
Erk.	"	Erkennung.
Krystallf.	"	Krystallform.
lat. Dampfsw.	"	latente Dampfswärme.
lat. Schmelzw.	"	latente Schmelzwärme.
Lösl.	"	Löslichkeit.

Pseudom.	bedeutet	Pseudomorphose.
Schmelzp.	"	Schmelzpunkt.
Siedep.	"	Siedepunkt.
Spannkr.	"	Spannkraft.
sp. G.	"	spezifisches Gewicht.
sp. W.	"	spezifische Wärme.
Umwandl.	"	Umwandlung.
Verb.	"	Verbindung.
Verh.	"	Verhalten.
Vork.	"	Vorkommen.
Zers.	"	Zersetzung.
Zus.	"	Zusammensetzung.

Nicht alle im Jahresbericht beschriebenen Salze, Aether u. a. sind in diesem Register aufgeführt. Die einzeln aufgezählten Salze stehen im Allgemeinen unter dem Namen der Säure oder des Salzbilders.

**Abdampfen** : Apparat zum Abdampfen 720.

**Abietinsäure und Salze**, Zus. 402.

**Absorption** : von Dämpfen 62; Absorbirbarkeit von Gasen durch Koble 89, 90, durch Glasflüsse 91; Absorptionscoefficient von Chlorwasserstoff für Wasser 91, von Kohlensäure für phosphors. Natron 92; photographische Absorption 104 ff.

**Acanthit**, Vork. in Zwillingen 796.

**Aceton**. Spannkr. 67; Siedep. 70; lat. Dampfsw. 76; spec. W. 85; Umw. in Propylalkohol durch Zink und Ammoniak 327; Umw. in Acrolein und Propionsäure 327; Verb. gegen Jodwasserstoff 329; Produkte der Einwirkung von Natrium auf eine Mischung von Aceton und Chloroform 329; Verb. gegen Essigsäure 464; gegen Zinkäthyl 478.

**Acetotoluid** 428.

**Acetulminsäure** 330.

**Acetylhyperoxyd** 317.

**Ackererde**, Verb. gegen Metallgifte 610.

**Aconitin**, Darst. 450.

**Aconitsäure**, Bild. aus Citronensäure 382.

**Aconits. Blei**, Zus. 384.

**Acrylsäure**, Umw. in Propionsäure 329.

**Actinometrie** 101.

**Adipinsäure**, Bild. aus Schleimsäure 387.

**Adular**, Krystallf. und vicinale Flächen 806; Zwillinggruppen des Adulars von Cavradi 807; Krystallf. des Adulars vom St. Gotthard 808.

**Aegyrin** von Brevig, Zus. 804.

**Aepfels. Blei**, Zus. 378.

**Äquivalent**, Definition 10.

**Ärobies** 579.

**Aesculetin** 589.

**Aesculetinhydrat** 590.

**Aesculin** 591.

**Aether im Allgemeinen** : Bild. zusammengesetzter Aether 458; Erk. und Best. in Alkoholen 464; Zers. von zusammengesetzten Aethern durch Alkohole 466.

**Aether (Äthyläther)** : Dampfd. im

- leeren und gaserfüllten Raum 18; 464;  
Siedep. 70; Spannkr. 67. 69, 70; denen  
lat. Dampfw. 76; spec. W. 85, 86; zusam  
Verh. gegen Essigsäure 464. Schwe  
Aethyl-, Umw. in Brombutylen 506. Alkohol-  
Aethylalkohol vgl. Alkohol. 468;  
Aethylamin, Darst. aus salpeters. Aethyl durch  
und Trennung von Diäthyl- und Queck  
Triäthylamin 408. der Me  
Aethylamyl, Umw. in Chlorheptyl 468. und I  
Aethylchinidin 443. Zinkv.  
Aethylconydrin 436; Krystallf. des Alloxanl  
Platinsalzes 436. Allyl, Bi  
Aethylen, spec. W. 85; Bild. aus Zink- 493.  
äthyl und Jodallyl 493. Allyleng  
Aethylenchlorhydrat 491. 500.  
Aethylenmilchsäure, Synthese 370. Aloë vo  
Aethylenmonhydratcyanür 370. produc  
Aethylenoxychlorid, Darst. 490. Aloëresin  
Aethylenoxyd, spec. G. und spec. Vol. Aloëresin  
804; Darst. und Derivate 485. Aloëretin  
Aethylensulfür 491. Aloëretin  
Aethylidenmonäthyloxydchlorür 371. Aloëretin  
Aethylidenoxychlorür, Verh. zu Cyan- Aloin, S  
kalium 372. 598.  
Aethylloxaminsäure 355. Alstonia  
Aethylloxamins. Kalk 355. Asche  
Affinität, vgl. Verwandtschaft. Aluminu  
Aftonit vom Gardsee, Zus. 800. zu Sal  
Albertit von Hilsborough 845. Alunit v  
Albit, Pseudom. nach Wernerit 852; Amalgam  
Albit von der Nollaschlucht, Krystallf. Joule  
810. Amblygo  
Albumin, Verh. gegen Ozon 148, gegen Krysta  
Gummi 571; angebliche Umwandl. Ameisenl  
in Fibrin 617. gegen  
Aldehyd, sp. G. und sp. Vol. 304; Verh. und J  
bei 160° 326, gegen Cyan 326; Bild. Ameisenl  
aus Aethylamin 327; Umw. in Aethyl- Ameisenl  
alkohol durch Zink und Ammoniak Ameisenl  
327; Verh. gegen Zinkäthyl 477. Amidinit  
Alkalisalze, Wirk. auf den Organismus Amidobe  
189. zoëskn  
Alkohol (Aethylalkohol), Dampfd. im Amidoch  
leeren und gaserfüllten Raum 18; sp. Amidoch  
W. 55, 86; Spannkr. 67; Siedep. 70; Amidodr  
lat. Dampfw. 75 ff.; Identität des Amidoph  
auf verschiedene Weise entstandenen Ammonis  
465; Verh. gegen Jodäthyl u. s. w. 70; sp  
466; Best. im Bier 711; Erk. in zum D  
ätherischen Oelen 712; Apparat zur Kohle  
Best. des Alkohols im Wein 720. in der  
Verh.  
Alkohole: Aetherificirung der Alkohole Phosph  
458 ff.; Diagnose der Alkohole Zahl  
Erkennung der Reinheit der Alkohole 403; B



- Ammonium-Osmiumchlorid** 299.  
**Ammonium-Osmiumsesquichlorür** 298.  
**Amphibol**, Pseudodimorphismus 789;  
 Smaragdit vom Genfer See, Zus. 805.  
**Amygdalin**, Spaltung durch Emulsin 839.  
**Amyl**, Umw. in  $C_{20}H_{41}Cl$  469.  
**Amylalkohol**, sp. W. 56; lat. Dampfw. 77; Einw. auf kiesels. Aethyl, Jod-  
 amylen und Jodäthyl 466; Verh. gegen  
 Schwefel 467; Umw. in Kohlenwasser-  
 stoffe durch Chlorzink 507, 510 ff.  
**Amylen**, Verh. zu Chlorkohlenoxyd 877,  
 zu Jodecyan 877; Bild. aus Zinkäthyl  
 und Jodallyl 498, aus Amylalkohol  
 507; Umw. durch Chlorzink oder  
 Schwefelsäure in Diamylen u. s. w.  
 510; Const. des aus Jodallyl und  
 Zinkäthyl entstehenden 512.  
**Amylenchlorhydrat**, vgl. Amylenoxy-  
 chlorid.  
**Amylenhydrat**: Eigensch. des aus jod-  
 wasserstoffs. Amylen entstehenden  
 513; Verh. gegen Chlor, Brom, Na-  
 trium, Säuren u. s. w. 518 ff.  
**Amylenoxychlorid**, Darst. aus Amylen  
 und unterchloriger Säure 517.  
**Amylglycol**, chlorwasserstoffs. s. Amylen-  
 oxychlorid.  
**Amyloid** der Leber, Vork. in embryo-  
 nalen Geweben 661.  
**Amylwasserstoff** aus Amylalkohol 508,  
 524, 531.  
**Anaërobies** 579.  
**Analcim** von Duingen, Zus. 819.  
**Analyse chemische im Allgemeinen**: Rei-  
 nigen des Quecksilbers bei Gasana-  
 lysen 660; Salleron's correcteur  
 gazométrique 660; Schulze's gasvo-  
 lumetrische Analyse 660; Herstellung  
 von Normal-Säure und -Alkali für  
 volumetrische Anal. 668; Reagens-  
 papiere 668; Trocknen organischer  
 Substanzen 698; Verfahren der Ele-  
 mentaranalyse 698; Anal. chlorhaltiger  
 Substanzen 700; Erk. des Sauerstoffs  
 in org. Verbb. 700; Anal. von org.  
 Quecksilberverbb. 700.  
**Anatas** aus dem Grisserthal, Krystallf. 801.  
**Andropogon Nardus**, Verh. des ätheri-  
 schen Oels 546, 548.  
**Anethol**, flüssiges und festes im Anis-  
 und Fenchelöl 551.  
**Anilin**, Darst. mit Traubenzucker und  
 Kali, mit Zink und Wasser 410;  
 Umw. in Chinon, Verh. mit Chinon  
 und Chloramil 415.  
**Anilin-Antimonchlorür** 413.  
**Anilin-Antimonjodür** 413.  
**Anilin-Arsenchlorür** 418.  
**Anilin-Wismuthchlorür** 414.  
**Anilinblau**, Bild. und Zus. 417, 419;  
 Darst. 784.  
**Anilinbraun** 785.  
**Anilinfarben**, Darst. 784.  
**Anilingelb** 420.  
**Anilinpurpur (Mauveïn)** 420.  
**Anilinroth**, Darst. 784 (vgl. Rosanilin).  
**Anilinschwarz** 735.  
**Anilinviolett**, Zus. 421.  
**Anisöl**, sp. G. und optisches Verh. 545.  
**Anisoïn**, Bild. aus Anethol 552.  
**Anissäure**, Umw. in Paraoxybenzot-  
 säure 848.  
**Antimon**: von Arnsberg, Blei- und  
 Eisengehalt 232; Darst. und Eigen-  
 schaften des explosiven Antimons  
 durch Electrolyse 233; Erk. mit  
 Hämatoxylin 664.  
**Antimonoxyd**, volumetrische Best. 662,  
 684.  
**Antimonsilber** von Chanarcillo und  
 Rosario, Zus. 798.  
**Antozon** 126 ff.  
**Antozonit**, Natur des Farbstoffs 842.  
**Apatit**, künstliche Bild. 146; Krystallf.  
 und Vork. bei Pribram 838.  
**Apium graveolens**, Bestandtheile des  
 Safts 612.  
**Apophyllit**, Krystallf. und Formel 817.  
**Aräometer**, Verfahren zur Graduierung 14.  
**Arsen**, Dampfd. 17; Entfernung aus  
 Schwefelsäure 151 ff.; Uebergang  
 des arsena. Kalks in das Knochen-  
 skelett junger Kaninchen und in den  
 Harn 644; Nachw. im Kupfer 682.  
**Arsenanilid**, Bild. und Zus. 414.  
**Arsenige Säure**, Verh. mit Schwefel-  
 säure 230; volumetrische Best. 682.  
**Arsenigs. Blei**, sp. G. 16.  
**Arsenik-Antimonsilber** von Chile, Zus.  
 798.  
**Arsens. Ammoniakmagnesia**, als Wi-  
 gungsform 682.  
**Arsens. Nickel-Kobalt** aus der Wüste  
 Atacama, Anal. 840.  
**Arsenwasserstoff**, fester, Darst. und  
 Eigensch. 231; Bild. im Apparat von  
 Marsh 681.  
**Artemisia Absinthium**, Gehalt an Säuren  
 612.

- Artemisia maritima**, Asche der Wurzel und des Krauts 618.
- Ascophora nigrans**, Entwicklung 608.
- Asterismus** an Krystallen verschiedener Systeme 2.
- Astrophyllit** von Brevig, Zus. 821; Vergleich des Astrophyllits mit Anthophyllit 821.
- Atherosperma moschat.**, sp. G., optische Eigensch. und Siedep. des ätherischen Oels 545, 547.
- Athmen**: Untersuchungen über das Athmen von Pettenkofer und Voit 635, von Reiset 637; Abwesenheit von Natron in ausgeathmeter Luft 639; Bild. von Wasserstoff-superoxyd beim Athmen 639.
- Atmison** 127.
- Atmolyse** 21.
- Atmosphäre**: Diffusion der Luft durch Metalle in hoher Temp. 24; Spanukr. der Luft 74; sp. W. der Luft 80; Absorbirbarkeit von Luft durch Kohle 89; Verhältniß der Dichte der Luft zum Druck 89; Gehalt an Ammoniak und salpetrigs. Ammoniak 167 ff.; Schwankungen des Kohlensäuregehalts 667.
- Atom**, Definition 10.
- Atomgewicht**: Beziehungen der sp. W. elastisch-flüssiger Körper zur Dichte und Atomgewicht 83.
- Atomwärme**, Beziehung zur Zus. u. s. w. 4, 48.
- Atropasäure** 448.
- Atropas. Tropin** 449.
- Atropin**, Darst. des schwefels. Atropins 447; Spaltung in Atropasäure und Tropin 448 ff.; Verhalten gegen Phosphormolybdänsäure 702; volumetrische Best. 703; Verb. gegen Schwefelsäure 707.
- Atrosin** 560.
- Au-dehnung** von Flüssigkeiten unterhalb und oberhalb des Siedep. 52.
- Ausflüßflasche** 719.
- Axinit** von Scopi, Krystallf. 822.
- Azoamidochrysanissäure** 850.
- Azoamidodracylsäure** 843.
- Azoanisinsäure** 347.
- Azobenzoësäure**, Bild. aus Nitrobenzoësäure 844.
- Azobenzoës. Aethyl** 346.
- Azobenzoës. Baryt** 345.
- Azobenzol**, Umw. in Hydrazobenzol 424.
- Azocony** 437.
- Azodina** 431, f.
- Azoverb**
- Azulen**
- Asymiqu**
- Bananen**
- Barbitur**
- Baryum**
- Basalt v**
- Basen i**
- Modifi**
- neutra**
- Basen, o**
- und H**
- 433; v**
- phorm**
- dung**
- cyanfl**
- organ.**
- Bathvilli**
- Baumate**
- Steink**
- Baumwo**
- Bebeerin**
- dänsä**
- Beizen :**
- Anal.**
- Beleucht**
- Leuch**
- wonne**
- versch**
- Abhän**
- schied**
- Benylwa**
- Benzhyd**
- Benzidin**
- Benzoë**
- Bild. s**
- Benzoë**
- benzo**
- Benz.ö.**
- Benz.ö.**
- Benz.ö.**
- Benzol,**
- Siedep**
- 76; t**
- 534; v**
- 535**
- Benzoph**
- Benzoyla**
- Benzoylh**
- Benzoylin**
- Benzoylin**

**Benzoylnatrium** 887.  
**Benzoylwasserstoff**, Verh. gegen Natrium 887.  
**Berberin** und **Berberinsäure**, Zus. 451; Umw. in **Hydroberberin** 452; Verh. gegen **Phosphormolybdänsäure** 702.  
**Bergamottöl**, sp. G. und optisches Verh. 545.  
**Berlinerblau**, Zers. durch **Electrolyse** 806; Darst. aus den Abfällen der Gasfabriken 746.  
**Bernsteinsäure**, Verh. gegen **Ozon** 142, gegen **Baryumhyperoxyd** 818; Bild. aus **Chlormaleinsäure** 380; Vork. im Weichwasser der Gerste 765.  
**Beryll**, Methoden der Aufschließung 677; **Beryll** von **Elba** und **Nertschinsk**, Krystallf. 805 ff.  
**Beryllerde**, Trennung von **Thonerde** 678.  
**Betaorcin**, Verh. gegen **Brom** 559.  
**Benstit** 846.  
**Bewegung der Atome und Moleküle** 5, 8.  
**Biamylenhydrat**, Bild. aus jodwasserstoffa. **Amylen** und **Silberoxyd** 616.  
**Bibrombarbitursäure** 684.  
**Bier**, Anal. 711.  
**Bloxyacetulminsäure** 880.  
**Bloxybromacetulminsäure** 880.  
**Birkenrindenöl**, spec. Gew. und opt. Verh. 545, 547.  
**Bittermandelöl**, Verh. gegen **Zinkäthyl** 478; Bild. aus **Chlorobenzol** 686.  
**Bittermandelwasser**, Darst. 889.  
**Bitumen**: zur Geschichte der Chemie und Geologie des Bitumens 845.  
**Blansäure**: Zers. durch **Electrolyse** 305; Darst. und Haltbarkeit 306; Zers. durch **Glühhitze** 307; Bild. aus **Amygdalin** und aus **Zwetschenkernen** 889; Umwandl. in **Oxamid** durch **Wasserstoffhyperoxyd** 855; Umw. in **Methylamin** 406; Best. im **Bittermandelwasser** 701.  
**Blei**, **Spectrum** 285; Anwendbarkeit von **Bleiröhren** zu Wasserleitungen 240; Verh. des **Bleis** und seiner Legierungen gegen **Wasserdampf** u. s. w. 240; Verh. gegen **Schwefelsäure** bei verschiedener Reinheit 241; Krk. mit **Hämatoxylin** 664; volumetr. Best. 685; Verarbeitung von antimonhaltigem **Blei** 724.  
**Bleiamalgam**, Bild. 117, 288.

**Bleiglanz**: octaëdrischer **Bleiglanz** von **Pennsylvanien** 795; verzerrter **Bleiglanz** von **Mineral point** 795; **Bleiglanzaggregate** von **Welkenraedt** 796; Anal. des **Bleiglances** von **Joachimsthal** 796; zinkhaltiger **Bleiglanz** von **Huasco** 796.  
**Bleimethyl**, Verh. gegen **chlorkohlensa. Methyl** 475; Siedep. und Zus. 476.  
**Bleitetramethyl** 476.  
**Bleivitriol** vom **Monte Ponì**, **Krystallf.** 632.  
**Bleu soluble** 785.  
**Bluin** 785.  
**Blut**: Verh. der **Blutbestandtheile** gegen **Sauerstoff** beim **Athmen**, nach **Schönbein** 689, nach **Gornp-Besanes** 640; Best. des **Sauerstoffgehalts** des **Bluts** mittelst **Kohlenoxyd** nach **Nawrocki** 640; Darst. und Eigenschaften der **Blut-** oder **Häminkrystalle** 644; Bild. der **Häminkrystalle** in vor **Fäulnis** geschütztem **Blut** 645; Erk. von **Blutflecken** 715.  
**Blutlaugensalz**, gelbes, **Fabrikation** aus **Schwefelcyanverbindungen** 746.  
**Bodenkunde**: zur Kenntniss der **Thonböden** **Grönings** 754; Einfluss des **Gypses** auf die **Ackererde** 755; Wirkung der **Wiesenbewässerung** 756; Priorität der Beobachtung, daß die **Dammerde** **Jauche** und **Salze** bindet 757; Unters. über die **Erschöpfung** des **Bodens** durch **Pflanzen** 757.  
**Bohnenpflanze**, Zus. bei verschiedener **Entwicklung** 607.  
**Bohnerz**, vanadinhaltiges aus **Sachsen**, Anal. 879.  
**Bol**, aus dem **Brohlthal**, Anal. 817.  
**Borax**, Anw. zur volumetr. Anal. 668.  
**Borneocampher**, Umw. in **Camphresinsäure** 400.  
**Baronatrocalcit**, Vork. und Bild. 836.  
**Borsäure**, sp. G. der **krystallisirten Borsäure** und der **wässrigen Lösung** 667; Best. des **Wassergehalts** 667.  
**Bors. Kali**, Darst. und **Krystallf.** 177.  
**Bors. Rubidiumoxyd**, Zus. und **Krystallf.** 186.  
**Bournonit**, **Krystallf.** 798.  
**Bragit**, Zus. 830.  
**Brandschiefer** von **Starkenbach** (**Böhmen**), Anal. 876.  
**Brauneisenstein**, **Pseudom.** nach **Magnetkies** 849.

- Braunkohlen** : Verwendung der Braunkohlen zu Leuchtstoffen 775.  
**Brechungsindex**, Beziehung zum sp. G. bei Sakslösungen 100.  
**Brechungsvermögen**, sp. 96; vgl. Licht.  
**Brechweinstein**, Verh. gegen Eisenchlorid 684.  
**Brenstraubensäure**, vgl. Pyrotraubensäure.  
**Brod** : Gehalt an Stickstoff und Vorgang beim Backen 763; Zus. von altrömischem Brod aus Pompeji 763.  
**Brom**, Verh. beim Sieden 57; lat. Dampf. 77; sp. W. 83; Nachw. neben freiem Chlor 157; Best. neben Chlor 670.  
**Bromaceton** 328; Fünffach-Bromaceton aus Chelidonsäure 388.  
**Bromacetyl**, Darst. 321.  
**Bromäthyl**, Spannk. 67; Siedep. 70; sp. W. 85.  
**Bromäthylen**, sp. W. 55; Spannk. 65, 67; Siedep. 70; Schmelzp. 74; Verh. gegen Zinkäthyl 478.  
**Bromammonium**, Dampfd. 17.  
**Bromamylen**, Verh. zu Cyansilber 377.  
**Bromantimon**, Zers. durch Electrolyse 323.  
**Brombarbitursäure** 634.  
**Brombutylen und Derivate** aus Amylalkohol 505, aus Aethyl 506.  
**Bromcalcium**, Darst. 155.  
**Bromcatechuretin** 390.  
**Bromcrotonylen** 507.  
**Bromessigsäure**, Bild. aus essigs. Aethyl 323.  
**Bromheptylen** aus Amylalkohol 509.  
**Bromhexylen** aus Amylalkohol 508, 520, 526.  
**Bromkalium**, Darst. 155.  
**Bromkohlenensäure**, Darst. 155.  
**Bromlithium**, Darst. 155.  
**Brommagnesium**, Darst. 155.  
**Brommenthyl** 540.  
**Bromnitrobenzol**, isomere Modificationen aus Dizonitrobenzol 423.  
**Bromnonylen** aus Amylalkohol 510.  
**Bromoctylen** aus Amylalkohol 509.  
**Bromönanthylen** 532.  
**Bromrubidium**, Zus. und Eigensch. 186.  
**Bromsäure**, Bild. 154.  
**Bromsilber**, Verh. im Licht 285.  
**Bromstearinsäure** 384.  
**Bromvanadin** 220.  
**Bromwasserstoffs. Triphenylrosanilin** 418.
- Bronze,  
Brookit,  
Brucin,  
dänisch  
Brunnen  
vorkommt  
Buchwai  
bei de  
Bucklan  
Orthit  
Büretten  
719.  
Butamyl  
511.  
Butteress  
metall  
Butters.  
Butylalk  
Butylen  
Bromd  
alkoho  
Butylwa  
Butyrylh  
Cacaobu  
Talg  
Cadmiu  
Cäsium  
187;  
Caffein,  
säure  
Cajepu  
400;  
Calmusc  
Campher  
Camp  
schaft  
Camp  
Camphe  
400.  
Camphe  
schied  
Camphe  
Baryu  
Camp  
Camphe  
geger  
Camphe  
Camphe  
äther.  
Camphe  
Camphe  
Camphe  
Capron  
Caproy  
Caproy

Caproylbarnstoff 537.  
 Caproylmercaptan 536.  
 Caproylwasserstoff 524, 531.  
 Caprylalkohol 529.  
 Caprylamin 529.  
 Caprylen 529.  
 Caprylwasserstoff 524, 528, 532.  
 Carballylsäure, Bild. aus Tricyanallyl 557.  
 Carminsäure, Anw. als Reagens 675.  
 Cascarillöl, sp. G. und opt. Verh. 546, 547.  
 Cassinöl, sp. G. und opt. Verh. 546.  
 Catechin, Darst. und Zus. 390.  
 Catechuetin, Zus. 390.  
 Cedernholzöl, sp. G., opt. Verh. und Siedep. 546, 548.  
 Cedratöl, sp. G. und opt. Verh. 546, 548.  
 Cellulose: Färbung durch Säuren 565; Verb. mit Basen 565; Lösung in Kupferoxydammoniak 566; Umw. in Zucker durch Wasser bei 200° 566; isomere Modification der Cellulose 567; Cellulose als Bestandtheil der Schlangenhaut 650.  
 Celtis australis, Asche der Kernschale 616.  
 Cement, hydraulischer, größere Dauer bei Zusatz von Leinöl 750.  
 Cetenchlorhydrat 538.  
 Cetenoxychlorid 538.  
 Cetenoxyd 538.  
 Cetylwasserstoff 530.  
 Charqui copper 792.  
 Chelidonsäure, Verh. in der Wärme und gegen Brom 837.  
 Chenopodin 614.  
 Chenopodium vulgare, Bestandtheile des Safts 613.  
 Childrenit, Krystallf. und Vork. 888.  
 Chinarinden: Prüfung des Alkaloidgehalts 707.  
 Chinidin, Verh. gegen Kaliumplatin-cyanür 702; volumetr. Best. 708.  
 Chinidinquecksilberchlorid, salzs. 443.  
 Chinidinsalze, Zus. 443.  
 Chinidinsink, salzs. 443.  
 Chinin, schmelzbares Hydrat 442; Verh. gegen Kaliumplatin-cyanür 702; volumetr. Best. 708; Prüfung auf Chinidin 707; Best. in der Chinarinde 707.  
 Chinolin, Verh. mit Metallsalzen 429; mit Chinolin verwandte Basen 431.  
 Chinolinblau, Zus. 429.  
 Chinolinchlorzink 429.  
 Chinolin-cyanquecksilber 439.

Chinon, Bild. aus Phenylendiaminen 422; Verb. mit Anilin 415.  
 Chinonamid 428.  
 Chlor, Siedep. 70; sp. W. 83; Best. neben Cyan 671.  
 Chloracetalminsäure 330.  
 Chloracetyl, Verh. gegen Metalloxyde 321.  
 Chloräthyl, sp. W. 55; Spannk. 67; Siedep. 70; lat. Dampfsw. 77; sp. W. 85.  
 Chloräthylen, sp. W. 85.  
 Chloraluminium, Verh. mit  $\text{NO}_2\text{Cl}$  166.  
 Chlorammonium, Dampfsw. 17; Verh. als Dampf 27, 40, 43; Einfluss des Drucks auf die Löslichkeit 95; Verh. beim Sieden in wässriger Lösung 174.  
 Chloramyl aus amerikanischem Steinöl 524.  
 Chloranil, Darst. 391; Verb. mit Anilin 415.  
 Chloranilamid, Zus. 415.  
 Chlorantimon, Zers. durch Electrolyse 335.  
 Chlorarsen, lat. Dampfsw. 77; sp. W. 85.  
 Chlorbenzoyl, Verh. zu Baryt und Bleioxyd 337.  
 Chlorbor, Spannk. 65, 67; Siedep. 70.  
 Chlorbrom, Verh. zu oxydirbaren Substanzen 156.  
 Chlorbutyl aus amerikanischem Steinöl 524.  
 Chlorcäsium, Eigensch. 187, 188.  
 Chlorcapryl und Derivate aus amerikanischem Steinöl 525, 527.  
 Chlorcapryl 528.  
 Chlorcholsteryl 544.  
 Chlorechrom, sp. G. 15.  
 Chlorechromsäure, Verh. gegen Wasserstoff 225; Spectrum 227; Verh. gegen Schwefelwasserstoff 227.  
 Chlorcitramalsäure und Salze 386.  
 Chlorcocinyl 530.  
 Chlorcuminol, Umw. in Cuminol 537.  
 Chloreyan, Spannk. 65, 67; Siedep. 70; Schmelzp. 74.  
 Chlordecyl 529.  
 Chlordracylsäure 345.  
 Chloreisen,  $\text{Fe}_2\text{Cl}_3$ , Verbind. mit  $\text{NO}_2\text{Cl}$  166.  
 Chlorheptyl, Bild. aus Aethylamyl 468; 528.  
 Chlorit von Obernhof, Zus. 820; Pseudom. nach Quarz 849.  
 Chlorjodäthylen, Darst. 485.

- Chlorjodpropylen**, Darst. 494.  
**Chlorkalium** (Subchlorid), Darst. 181.  
**Chlorkohlenoxyd**, Darst. und Verb. gegen Metallverbb. von Alkoholradicalen 474.  
**Chlorkohlenstoff**, Spannk. 67; Siedep. 70; Schmelzp. 74; lat. Dampf. 76.  
**Chlorlactyl**, Bild. aus Aethylen und Chlorkohlenoxyd 373.  
**Chlorlauryl** 580.  
**Chlormagnesium**, Flüchtigkeit 191.  
**Chlormaleinsäure**, Umw. in Bernsteinsäure 380.  
**Chlormenthyl**, 5fach gebromtes 540; Verb. gegen Zinkäthyl, Natrium u. s. w. 541.  
**Chlormetalle**, Spectrum 111.  
**Chlormethyl**, Spannk. 66, 67; Siedep. 70.  
**Chlormyristyl** 580.  
**Chlornatrium**, Einfluß des Drucks auf die Löslichkeit 96; Krystallf. 179; (Subchlorid), Darst. 181.  
**Chlornitob**, Dampfd. 17.  
**Chlorobenzol**, Isomerie mit Dichlortoluol 585; Umw. in Bittermandelöl und Benzoesäure 586.  
**Chloroetyl**, aus Amylalkohol 510.  
**Chlorönanthyl** 528, 532.  
**Chloroform**, Spannk. 67; Siedep. 70; lat. Dampf. 76; sp. W. 85.  
**Chlorosmium**,  $OsCl_6$ , 298.  
**Chlorpelargyl** 529.  
**Chlorphenyl**, Darst. aus Benzol 534; ob identisch mit Monochlorbenzol 535.  
**Chlorphosphor**,  $PCl_3$ , sp. W. 85.  
**Chlorpropionsäure**, Bild. aus Aethylen und Chlorkohlenoxyd 373.  
**Chlorquecksilber - Chlorammonium**, Dampfd. 17.  
**Chlorrytyl** 529.  
**Chlorsäure**, Bild. aus Chlor und wässerigem Ammoniak 157.  
**Chlorsalpetrige Säure**, Verb. mit Chlormetallen 164.  
**Chlors. Kali**, Zers. durch katalytische Substanzen 157.  
**Chlors. Rubidiumoxyd**, Zus. 186.  
**Chlors. Thalliumoxyd** 252.  
**Chlorsilber**, Lösl. in Ammoniak 284; Verb. im Licht 285.  
**Chlorsilicium**, Spannk. 65, 67; Siedep. 70; sp. W. 85; Formel und Verb. gegen kiesel. Äthyl 479, gegen Zinkäthyl 480.  
**Chlortantal**, Dampfd. 17.
- Chlortha**  
**niak** 2  
**Chlortho**  
**Chlortho**  
**Chlortita**  
**salpetri**  
**Chlorvan**  
**Chlorwas**  
**der Dis**  
**tionse**  
**Chlorwas**  
**Benzol**  
**535.**  
**Chlorwas**  
**Chlorwol**  
**des W**  
**Chlorzinn**  
**W. 85**  
**Säure**  
**Cholalsä**  
**Choloil**  
**Cholals.**  
**652.**  
**Cholals.**  
**Cholals.**  
**652.**  
**Cholals.**  
**Cholesteri**  
**Verb.,**  
**Waizen**  
**säure**  
**Cholochr**  
**Choloidin**  
**Gallen**  
**Cholesteryl**  
**Christoph**  
**Chromgr**  
**Chromox**  
**Änderu**  
**Chromsä**  
**Schmel**  
**Chroms.**  
**225.**  
**Chroms.**  
**Chroms.**  
**Chroms.**  
**Baryt**  
**Chroms.**  
**Chroms.**  
**Chromsch**  
**Verb.**  
**Chromsch**  
**Chrysan**  
**Chrysan**

- Chrysaniss. Silber** 350.  
**Cinchonin**, Verh. gegen Baryt 449, gegen Kaliumplatincyanür 702; volumetrische Best. 703.  
**Citraconsäureanhydrid** : Zers. durch concentrirte Schwefelsäure 385; Umwandl. in Chloreitramalsäure 386.  
**Citracons. Blei**, Zus. 384.  
**Citramalsäure** 387.  
**Citraweinsäure** 387.  
**Citronellaöl**, sp. G., opt. Verh. und Siedep. 546, 548.  
**Citronenöl**, Siedep. 70; lat. Dampfsw. 77; Umwandl. in Camphresinsäure 401.  
**Citronensäure**, Verh. gegen Ozon 142; Umwandl. in Aconitsäure 382; Zers. durch concentrirte Schwefelsäure 384.  
**Citronens. Blei**, Zus. 384.  
**Coaks**, Darst. 775.  
**Cocain**, Krystallf. 447.  
**Cocinylwasserstoff** 524, 530.  
**Cocosbutter**, flüchtige Säuren in derselben 331.  
**Codein**, Verh. gegen Phosphormolybdänsäure 702.  
**Cölestin der Thüringer Trias**, Vork., Krystallf. und Zus. 331.  
**Cörulein** 549.  
**Colorimeter** : Complementär-colorimeter 663.  
**Columbit von Bodenmais, Middletown, Grönland und dem Ural**, Zus. 827 ff.; **Columbit von Monte Video**, Krystallf. 830.  
**Complementär-Colorimeter** 663.  
**Coniin**, Darst. 434, 435; Krystallf. des salzs. Coniins 434; Verhalten gegen Phosphormolybdänsäure 702; volumetr. Best. 703.  
**Connellit von Cornwall**, Krystallf. 840.  
**Conserviren** : des Holzes mit Steinkohlentheeröl 780, des Bauholzes nach Lapparent 781.  
**Conydrin**, Darst., Eigensch., Verh. gegen Jodäthyl 435.  
**Conylen**, Umw. in Conylenalkohol 438.  
**Conylenalkohol** 439.  
**Corianderöl**, sp. G. und opt. Verh. 546.  
**Correcteur gazométrique** 660.  
**Cotarnaminsäure** 446.  
**Cotarnin**, Zers. durch Salzsäure 446.  
**Crotonsäure**, Zus. und Bild. aus Cyanallyl 500.  
**Crotonylen**, Bild. und Eigensch. 507.  
**Cryptidin** 431.  
**Cubebenöl**, sp. G. und opt. Verh. 546.  
**Cumarin aus Steinklee** 552.  
**Cuminalkohol**, Bild. aus Cuminol 354.  
**Cuminol**, Verh. gegen Kalium 354; Bild. aus Chloreuminol 537.  
**Cuminylhyperoxyd** 317.  
**Cumoylsäure** 352.  
**Cumylbenzoyl** 354.  
**Cuprein**, sp. G. und Krystallf. 794.  
**Cyan**, Verhältniß der Dichte zum Druck 89; Absorbirbarkeit durch Kohle 90; Nachw. in festen Verbindungen 701.  
**Cyanäthyl**, sp. W. 86.  
**Cyanallyl**, Bild. aus myrona. Kali 498; Eigensch. und Vork. im Senföl 499; Umwandl. in Crotonsäure 500.  
**Cyanammonium**, Dampfsw. 17; Verh. als Dampf 38.  
**Cyanharstoff** 310 ff.  
**Cyanin**, Zus. 429.  
**Cyanit**, Pseudom. nach Andalusit 350.  
**Cyankalium**, Zers. durch Electrolyse 305; Verh. zu unterschwefligs. Natron 312.  
**Cyanphosphor**, Darst. und Eigensch. 309.  
**Cyanplatinmethyamin** 407.  
**Cyanrubidium** 186.  
**Cyans. Aethyl**, Zers. durch Electrolyse 305.  
**Cyans. Caproyl** 526.  
**Cyans. Kali**, Zers. durch Electrolyse 306.  
**Cyantoluidin** 428.  
**Cyanurs. Caproyl** 527.  
**Cyanurs. Kali**, Zers. durch Electrolyse 306.  
**Cymen**, als Destillationsproduct des Camphers 556.  
**Dämpfe** : Beziehung der Dampfsw. zur Zus. 31 ff.; Veränderlichkeit der Dampfswichte 35; abnorme Dampfswichten 37 ff., 42 ff.; Diffusion von Dämpfen 38 ff.; Absorption von Dämpfen 62; Spannkr. versch. Dämpfe im leeren Raum 64, im gaserfüllten Raum 70, aus gemengten Flüssigkeiten 71; Einfluß des Aggregatzustandes auf die Spannkr. 73; lat. Wärme 74; Beziehungen der sp. W. elastisch-flüssiger Körper zur Dichte und Atomgewicht 88.  
**Daleminsit**, Isomorphie mit Geokronit 796.  
**Daphnetin** 591.  
**Daphnin**, Darst. und Zus. 591.

- Decylwasserstoff** 529.  
**Desoxals.** Aethyl, Krystallf. 383.  
**Destillation** gemengter Flüssigkeiten 59 ff.; Apparat zur fractionirten Destillation 720.  
**Dextrin**, Best. im Bier 711; Verh. gegen alkalische Kupferlösung 571.  
**Dextringummi**, Verh. gegen Pflanzenleim und Albumin 571.  
**Diacetotetrasalpeters.** Eisenoxyd 257.  
**Diacetylconylen** 438.  
**Diactinismus** 104.  
**Diäthylamin**, Umwandl. in Nitrosoäthylin durch salpetrigs. Kali 408.  
**Diäthylcamphresinsäure** 397.  
**Diäthylconydrin** 436; Krystallf. des Jodwasserstoffs. Salzes 437.  
**Diäthylenalkohol** 488.  
**Diäthylloxaminsäure** 855.  
**Diäthylloxamins.** Kalk 856.  
**Diäthylsulfon** 482.  
**Dialursäure**, Darst. 621.  
**Diamant**: Krystallf. 791; Vork. mit Pseudom. von Rutil 849.  
**Diamylchlorür** 510.  
**Diamylen**, Bild. aus Zinkäthyl und Jodallyl 498, aus Amylalkohol 507, 511.  
**Diamylwasserstoff** aus Amylalkohol 510.  
**Diaspor** des Elaeoliths von Brevig, Anal. 802.  
**Diazonitrobenzol**, Umwandl. in isomere Modificationen des Bromnitrobenzols 428; Bromverbindungen desselben 424.  
**Dibromacetyl bromür** 322.  
**Dibromcumoylsäure** 352.  
**Dibromessigs.** Aethyl 323.  
**Dibromorsellins.** Aethyl und -Methyl, Zus. und Bild. 558.  
**Dibromtyrosin** 619.  
**Dibutylen**, ob identisch mit Octylen 511.  
**Dicaproylamin** 528.  
**Dicaproylharnstoff** 527.  
**Dichlorhydrilsäure** 625.  
**Dichlorkieselsäureäther** 479.  
**Dichlortetraamseisens.** Eisenoxyd 258.  
**Dichlortetraessigs.** Eisenoxyd 257.  
**Dichlortoluol**, Isomerie mit Chlorobenzol 585; Verh. gegen Kali 586 ff.  
**Diconylenalkohol** 489.  
**Dieresol** 338.  
**Dicyansäure** 310.  
**Dicyans.** Baryt 310.  
**Dicyans.** Silber 310.  
**Differentialosonometer** 134.
- Diform**  
**Diffusio**  
 und  
**Diglyco**  
**Diglyco**  
**Diglyco**  
**Diglyco**  
**Diglyco**  
 stilla  
**Dijodm**  
**Dilitur**  
**Dilitur**  
**Dilitur**  
**Dilitur**  
**Dilitur**  
**Dilitur**  
**Dilitur**  
**Dilitur**  
**Dilitur**  
**Dillöl**,  
 546,  
**Dimerc**  
**Dimeta**  
**Dimeth**  
**Dimeth**  
 324.  
**Dimeth**  
**Dimeth**  
**Diopsid**  
 Alp,  
**Diorit**,  
 Anal.  
**Dioxyä**  
**Diploxy**  
**Discras**  
**Dispoli**  
**Disthen**  
**Disulfo**  
 392.  
**Disulfo**  
 chlor  
**Ditartr**  
**Ditolylyl**  
**Ditolylyl**  
**Ditolylyl**  
**Dolomi**  
 Pseu-  
 Umw  
 such  
 Mark  
**Dracyle**  
**Dreißf**  
**Druck**,  
**Dünge**



756; Baumsehldünger, animalisierter Kalk und andere Düngerpräparate 762.  
Düngersäure: Einfluss des Gypses auf den Schwefelgehalt 761.  
Duodecylwasserstoff 530.  
Dyslysin, Darst. aus Cholsäure 658.  
Dysodil von Tasmania, Zus. 845.

Ebullioscop 720.

Effusion von Gasen 19.

Ei: Veränderung der Eisubstanz bei Luftzutritt 643; Vertretung isomorpher Substanzen im Hühnerei 644.

Eis, Einfluss des Drucks auf die Löslichkeit 96; Gefrieren gefärbter Lösungen 97.

Eisen: Permeabilität für Wasserstoff 26; sechsatomige Natur des Eisens 257; Nitrosulfurete des Eisens, Zus. und Darst. 259; Erk. des Eisens mit Hämatoxylin 664; colorimetrische Best. 689; volumetrische Best. 690; Verkupferung des Eisens für Seeschiffe 735; Darst. von feinvertheiltem Eisen zu Nitrobenzol u. s. w. 728; Veränderung der Eigenschaften durch Zusatz von Wolfram 784.

Eisenamalgam 280.

Eisenbeize vgl. Beizen.

Eisenerze: Zus. mährischer Eisenerze 172.

Eisenglanz, Krystallf. 800.

Eisenoxyd, Verh. gegen den electrischen Strom 117; Verh. mit Magnesia 191; magnetisches und nicht magnetisches: Bildung, sp. G., Wärmecapazität 256; Verh. im Entstehungszustand als Base 257.

Eisensalze, verschiedene, von Scheurer-Kestner 257.

Eiter, Darst. des blauen Farbstoffes 657.

Elacolith von Brevig, Anal. 811.

Electricität: Fortpflanzung in Gasen 114; Lichterscheinungen im Inductionsfunktenstrom 114; Dynamik des galvanischen Stroms 115; Wärmeeffect des galvanischen Stroms 115; electrochemische Zersetzung unlöslicher Substanzen 115.

Elemente, chemische: Zusammenstellung in einem Körpernetz 18; Stellung nach der „tellurischen Schraube“ 14; Beziehung zur Atomw. 45.

Emanationen: Untersuch. der gasförmigen Emanationen des Vesuv 880 ff.

Engischgrün, Zus. 787.

Ephedra equisetina, Bestandtheile der Pflanze und der Asche 615.

Epidot, Pseudom. nach Oligoklas 851, nach Wernerit 852.

Erdöl, vgl. Petroleum.

Ernährung: Statik organisirter Wesen im Allgemeinen 635 ff.

Erucasäure 885.

Erythrin, Umwandl. in Pikroerythrin, orsellins. Aethyl und Orsellinsäure 559.

Erythrit, Darst. und Eigensch. 502; Umwandl. in Jodbutyl 503; Beziehungen zur Butylreihe 505; Bild. aus alpha-orzellins. Aethyl und Pikroerythrin 558.

Essigsäure, Schmelzp. 74; Doppelsalz mit Chlorblei und Chlornatrium 331; Bild. bei der alkoholischen Gährung 778.

Essigsäureanhydrid, Dampfd. 36; Bild. aus Chloracetyl und Baryt 321.

Essigs. Aethyl, Dampfd. 36; lat. Dampfw. 77; sp. W. 85; Verh. gegen Brom 323, gegen Natrium 323.

Essigs. Ammoniak, Verh. in der Wärme 320.

Essigs. Amyl, Dampfd. 36.

Essigs. Amylen 513, 516.

Essigs. Bleioxyd, basisches, Verh. gegen verdünnte Lösungen salpeters. Salze 244, gegen Gypslösung 244.

Essigs. Butyl aus Erythrit 503.

Essigs. Caproyl 527.

Essigs. Capryl 529.

Essigs. Cholesterin 544.

Essigs. Diäthylon 489.

Essigs. Eisenoxyd, basisches, 258.

Essigs. Hexyl 521.

Essigs. Methyl, Dampfd. 36.

Essigs. Octylen 509.

Essigs. Oenanthyl 532.

Essigs. Rubidiumoxyd, Zus. 184.

Essigs. Terpin 542.

Essigs. Tetraäthylon 489.

Essigs. Thalliumoxyd 255.

Essigs. Thorerde 197.

Essigs. Triäthylon 489.

Eucalyptus amygdal. und oleosa, sp. G. und opt. Verh. des ätherischen Oels 546, 548.

Euchron, Formel 857.

Euchronsäure, Formel 857.

Eudialyt von Grönland 823.

Eugetinsäure, Bild. aus Nelkensäure 852.

- Euklas**, Krystallf. 816.  
**Eusynchit**, Zus. 826.  
**Euthiochronsäure**, Bild. 391.  
**Euthiochrons. Baryt** 392.  
**Euthiochrons. Kali** 392.  
**Euthiochrons. Natron**, Zus. 392.
- Färberei** : Einfluss der Salze des Wassers beim Färben 783 ; Erk. der Seife in gefärbten Stoffen mit Campher 783 ; Färberei mit Anilinfarben 785.
- Fäulniss** : Wirkung der Fermente bei der Fäulniss nach Pasteur 578 ff., nach Lemaire 582.
- Fahlerz** : Zus. des Fahlerzes von Schwarz 799.
- Farbstoffe** : rother und blauer Farbstoff der Blüthen 561 ; Farbstoffe der Blätter 562 ; grüner Farbstoff des Holzes 563 ; opt. Verh. vegetabilischer Farbstoffe 565 ; Färbung vegetabiler Faser durch Säuren 565 ; Verh. zur Baumwollenfaser 782 ; Farbstoffe zweier Wurzeln aus Montevideo 786.
- Feldspath**, Hemitropie des Orthoklas von Manebach 809 ; Anal. des Feldspaths von Schapbach 809 ; Feldspathbildung auf nassem Wege 810.
- Ferberit**, Zus. 825.  
**Fergusonit** von Grönland, Zus. 880.
- Ferment** : Natur und Wirkungsweise der Fermente bei Fäulniss und Verwesung, nach Pasteur 578, nach Lemaire 582.
- Ferridcyankalium**, Einfluss des Drucks auf die Löslichkeit 96 ; Zers. durch Electrolyse 805 ; Verh. gegen Chromsäure 807.
- Ferridcyanwasserstoff**, Darst. 308.
- Fett** : Erk. mit Campher 712.
- Fibrin**, angebliche Bild. aus Albumin 617.
- Filtrirapparat** 719.
- Flechtenstoffe und Derivate** 558.
- Fleisch** : Gehalt an Kreatin bei verschiedenen Thieren und Abwesenheit des Kreatinins 645 ; Zus. der Fleischflüssigkeit der Plötzen 647.
- Flüssigkeiten** : Ausdehnung oberhalb und unterhalb des Siedep. 52 ; Erscheinungen beim Sieden 57, beim Ueberhitzen 58 ; Destillation gemengter Flüssigkeiten 59 ff. ; Siedep. gemengter Flüssigkeiten 62.
- Flüssigkeiten des menschlichen Körpers** : Zus. pleuritischer Exsudate 658 ; Zus. einer Kopfgeschwulstflüssigkeit 659 ; Jodgehalt einer Herzbeutelflüssigkeit 659.
- Fluor**, über seine Isolirung 158.
- Fluoraluminium**, Verh. gegen Wasserdampf 193.
- Fluorantimon**, Zers. durch Electrolyse 235.
- Fluorarsen**, Zers. durch Electrolyse 235.
- Fluoreisen**, FeFl und Fe<sub>2</sub>Fl<sub>3</sub> 259.
- Fluoreisentitan** 211.
- Fluornatrium**, Zers. durch Magnesia 158.
- Fluornickeltitan** 211.
- Fluorthorium** 196.
- Fluorthorium-Kalium** 196.
- Fluortitan** 211, 212.
- Fluorwolframs. Salze** 216.
- Flussspath** von Kongsberg, Krystallf. 841 ; Bild. des Farbstoffs im Flussspath und Antozonit 842 ; Vork. des blauen Flussspaths bei Wölsendorf 848.
- Flusswasser**, vgl. Wasser, natürlich vorkommendes.
- Formamid** 319.
- Fraxetin** 589.
- Fraxin** 588.
- Fulminam** 567.
- Fulminose** 567.
- Fumars. Blei**, Zus. 378.
- Futter** : Werth der Runkelrübe zur Viehmästung 774.
- Gährung** : Infusorienferment der Weinsäure 382 ; Schönbein's Ansicht über das Wesen der Gährungsprocesse 577 ; Pasteur's Untersuchungen über Natur und Wirkungsweise der Fermente, über Gährung, Fäulniss und Verwesung 578 ff. ; Lemaire's Ansicht über Gährung und Fäulniss 582 ; Verh. des Ammoniaks bei der Gährung nach Millon 583 ; Béchamp's Ansichten über Gährung, Schimmelbildung und spontane Zeugung 584 ; Bild. von Bernsteinsäure bei der Gährung, beobachtet von C. Schmidt 584 ; Bild. flüchtiger Säuren bei der alkoholischen Gährung 778 ff.
- Galle**, Verh. gegen Ozon 142 ; Anal. der Galle 717.
- Gallenfarbstoff**, Verh. gegen Salpetersäure 718.
- Gallensäuren**, optisches Verh. nach Hoppe-Seyler 651.

Gallensteine, Zus. 656.

Galmel, Vork. in Spanien 902.

Gase : Molecularbewegung 5 ff.; Diffusion 19 ff.; sp. W. verschiedener Gase 77 ff.; Beziehungen zwischen sp. W., Dichte und Atomgewicht 88; Verhältnisse der Dichtigkeit zum Druck 87 ff.; Absorbirbarkeit durch Kohle 89, 90; Absorption durch Glasflüsse 91; Best. der Gase im Blut 640; Gase des Hydropneumothorax 641; Gase der Schwimmblase 642; Gasanalyse : Abkürzung der Rechnung 660; Gase des Wassers 665; gasvolumetrische Anal. nach Schulze 660; Apparat zum Entwickeln von Gasen 720.

Gaslampen 720.

Gaultheriaöl, Zers. durch Jodwasserstoff 849.

Geraniumöl, indisches, sp. G. und optisches Verh. 546, 548.

Gerbstaura, volumetrische Best. 713.

Gerste : vergleichende Untersuchungen über Gerste und Malz 764.

Gesteine : pyrogener Ursprung von Gesteinen, welche Flüssigkeiten einschließen 854; Structur der Gesteine 855; Bild. von Mandelsteinen 856; Blasenräume in Gesteinen 856; ozeanischer und mineralogischer Zusammenhang metamorphischer Gesteine 856; Bedeutung des kohlens. Kalks für die Bild. fester Gesteine 856; Untersuchung devonischer Gesteine der Lindener Mark bei Gießen 856; über mikroskopische Untersuchungen zerriebener, geschliffener und geätzter Gesteine 862; über Berechnungsmethoden der Zus. krystallinischer Gesteine 862; Kohlensäure- und Wassergehalt plutonischer Gesteine des Nahethals 862.

Gewebe : mikroskopisches Verh. thierischer Gewebe gegen Kupferoxydammoniak 649; Unverbrennlichmachung der Gewebe durch phosphors. und saures Ammoniak 781.

Gewicht, specifisches : Beziehung zu Krystallf. und sp. Vol. 4; Wage zu seiner Bestimmung bei Mineralien 14; Graduierung von Aräometern 14; Best. bei Dämpfen in hohen Temperaturen 16; Beziehung zum Brechungsindex bei Salzlösungen 100; Beziehung zur rationalen Formel 808.

Gichtknoten, Zus. 659.

Glagerit aus dem Fichtelgebirge, Zus. 816.

Glas : Absorption von Gasen durch Glasflüsse 91; Verh. gegen Wasser bei Anwesenheit organischer Substanzen 209; über Sprünge im Glas 210; Versilberung des Glases 754.

Glimmer, zweiaxiger, des Renthals, Zus. 820.

Glycerin, Verh. gegen Ozon 142; Schmelz- und Gefrierpunkt des wässrigen Glycerins 501; Zersetzungsproducte des Glycerins durch Electrolyse und durch Salpetersäure 502.

Glycocholsäure, optisches Verh. 652.

Glycochols. Natron, optisches Verh. 652.

Glycocoll, Verh. gegen Jodäthyl 861; Umw. in Methylamin durch Baryt 449.

Glycogen, Best. in der Leber 710.

Glycol, Verh. gegen Chlor 485.

Glycolsäure, Synthese nach Catton 315; Darstellung aus Alkohol 359; Isomerie 360.

Glycols. Blei, Krystallf. und Lös. 360.

Glycols. Silber 361.

Glycols. Zink 360.

Glyoxysäure : Verh. der Salze mit schweflign., milchs. Salzen u. s. w. 365; Umwandl. in Glycolsäure 368; Bild. aus Oxalsäure 369.

Glyoxyls. Kalk, Verh. mit schweflign. und milchs. Kalk 366.

Glyoxyls. Natron, Verh. mit schweflign. Natron 365.

Glyoxyls. Salze, Doppelsalze; Verh. mit Ammoniak, Verh. gegen Schwefelwasserstoff u. s. w. 365 ff.

Gluten, vgl. bei Kleber.

Glutin, Verh. gegen Ozon 143.

Gneus aus dem Renththal, Anal. 870; verwitterter Gneus aus dem Ries, Anal. 871.

Gold, Schmelap. 25; kryst. Gold aus Goldamalgam und purpurrothe Modification des Golds 288; Gewinnung aus Lösungen in Cyankalium 722; Gewinnung aus guldichen Silbererzen 728; Krystallf. 791 ff.

Granit von Monrepos, Anal. 868; Granit von Düttelbach, Lanterbach, Schapbach, Albuch und Marienhöhe, Anal. 864.

- Graphit : faseriger Graphit von Irkutsk 791.
- Greenockit, Vork. in Böhmen 797.
- Grüneisenstein von Siegen, Anal. 838; Pseudom. von Grüneisenstein nach Triphylin 858.
- Gnajakharz, über den fraglichen Zucker-gehalt 557.
- Guanin, Bild. aus Harnsäure 620.
- Guano : norwegischer Guano aus See-fischen 762.
- Guanogallensäure 654.
- Gummi, Verh. gegen Pflanzenleim und Albumin 571; Bild. aus Trauben-zucker 575.
- Gummiäure 575.
- Gummi. Salze 576.
- Gusseisen oder Roheisen : Kohlenstoff-gehalt des grauen und weissen Guss-eisens 260; Krystallf. 261 ff.; Ver-fahren der Analyse 690; Best. des Kohlenstoffs im Roheisen und Stahl 690; Verbesserungen im Hohofen-proceß 728; Zus. des Roheisens von Blansko 728; über die Existenz ver-schiedener Carburete im Gusseisen 728; Einfluß des Mangans, Schwefels und Phosphors auf die Umwandl. des Roheisens in Stabeisen 729 ff.; Zus. des Roheisens bei verschiedenen Zu-schlägen 732; über den Titangehalt des Roheisens 732; Einfluß eines Wolframgehalts auf die Härte des Roheisens 735.
- Gyps : Einfluß auf die Entwicklung des Klees 754; Wirkung auf die Ackererde 755; Einfluß auf den Schwefelgehalt der Düngersäure 761; Umwandl. in Schaumkalk 852.
- Hämatoxylin und -Papier, Anw. zu anal. Zwecken 668.
- Hämin-Krystalle, Bild., Darst. und Eigensch. 644.
- Hagel, sp. G., Gehalt an Ammoniak und Salpetersäure 171.
- Harn : Uebergang des Arsens als arsens. Ammoniak-Magnesia in den Harn 644; Vermehrung der Hippursäure durch Pflaumen 656; Zus. bei zuckerfreier Harnruhr 656; Gehalt des Harns der Menschen und Thiere an Indican 656; Salpetergehalt des Ziegenharns 662; Beziehung des sp. G. zum Harnstoff-gehalt 716.
- Harnsäure, Verh. gegen Ozon 141; Umwandl. in Harnstoff im Organis-mus 637; Best. 717.
- Harns. Ammoniak, verschiedene Sät-tigungstufen 621.
- Harnstoff, Verh. gegen Ozon 141; Zers. durch Electrolyse 306; Bild. aus Harnsäure im Organismus 637.
- Haßlyn von Laach, Untersuchung 822.
- Hayesin (Boronatrocalcit), Bild. 836.
- Hedyphan von Långbanshytta, Anal. 840.
- Hemipinsäure, Verh. gegen Jodwasser-stoff 446.
- Heptylamin 528.
- Heptylen aus Amylalkohol 509.
- Heptylsulphhydrat 468.
- Heptylwasserstoff 509, 528, 532.
- Hessenbergit vom St. Gotthardt, Kry-stallf. 802.
- Heteromorphie elementarer Körper 2.
- Heterosit, Zersetzungsproduct des Tri-phylins, Krystallf. 837.
- $\beta$  Hexyläther 521.
- $\beta$  Hexylaldehyd 522.
- Hexylalkohol : Vork. im käuflichen Amylalkohol 512;  $\beta$  Hexylalkohol 520.
- Hexylen 520, 526.
- Hexylenhydrat aus Amylalkohol 509.
- Hexylenverbindungen aus Amylalkohol (und Mannit) 508.
- Hexyljodür, Verh. gegen Natriumamal-gam 472;  $\beta$  Hexyljodür 518.
- Hexylschwefelsäure 521.
- Hexyl- und Hexylenverbindungen aus Mannit 518.
- Hexylwasserstoff aus Amylalkohol 509; aus amerikanischem Steinöl 525;  $\beta$  Hexylwasserstoff 521.
- Hipparaffin 848.
- Hipparin 849.
- Hippursäure, Verh. gegen Ozon 142; Zers. durch Kalk und Baryt und Oxydationsproducte 848; Bild. beim Genuß von Pflaumen 656; Best. 717.
- Hövelit von Staßfurt = Chlorkalium 841.
- Hollunderöl, sp. G., opt. Verh. 546; Zus. 548.
- Holz : wirksame Substanz im Stein-kohlentheeröl zum Conserviren des Holzes 780; Conserviren des Bau-holzes nach Lapparent 781.
- Holzgeist, Spannk. 67; Siedep. 70; sp. W. 85.
- Holzgrün 564.
- Homologie : über die Ursache der Homologie 850.

**Honig** : Zuckerarten verschiedener Honigsorten 574.  
**Hopfenbitter**, Darst. und Zus. 598.  
**Hornblendeschiefer** von Milben, Anal. 871.  
**Humus** : Humificirung des Holzes und Eigensch. des Humus 758.  
**Hydnasäure** 835.  
**Hydrastin** 455.  
**Hydrasobenzoesäure** 346.  
**Hydrasobenzol**, Bild. aus Azobenzol, Eigensch. und Zus. 424.  
**Hydroberberin** 452.  
**Hydroberberinsäure** 453 ff.  
**Hydropneumothorax**, Zus. der darin enthaltenen Gase 641.  
**Hydroviolursäure** 629.  
**Hydurilsäure**, Darst. und Eigensch. 622.  
**Hydurils**, Ammoniak 624.  
**Hydurils**, Baryt 625.  
**Hydurils**, Kalk 624.  
**Hydurils**, Kupfer 625.  
**Hydurils**, Natron 624.  
**Hydurils**, Zink 625.  
**Hyperoxyde**, alkalische : Oxydation und Reduction durch dieselben 182;  
 Hyperoxyde von Säureradicalen 315.  
**Hypogallussäure** 446.  
  
**Idokras**, Krystallf. 818.  
**Indican**, als Bestandtheil des Harns 656.  
**Indigo**, Verh. gegen Chlorbenzoyl 557;  
 volumetr. Best. 713; Verh. gegen Eisen- und Iridiumchlorid 713; über Gewinnung des Indigs 786.  
**Iodium**, Vork., Spectrum und andere Eigensch. 236.  
**Insectenpulver**, persisches, Bestandtheile 613.  
**Interdiffusion** 21.  
**Interpenetration** 7.  
**Iridium**, Trennung von Platin 292 ff., von Ruthenium und Rhodium 298 ff.  
**Iridiumchlorid**, Verh. zu salpetrigs. Kali 291.  
**Iridolin** 431.  
**Isanethol** 552.  
**Isatin**, Verh. gegen Chlorbenzoyl 558.  
**Isodulcit** 585.  
**Isomaleinsäure** 379.  
**Isomalsäure** 378.  
**Isomals**, Aethyl 379.  
**Isomerie** : versuchte Erklärungen der Isomerie 350.  
**Isotartridsäure** 883.

**Isoxyd** 177.  
**Itacons**, Blei, Zus. 384.  
  
**Jadett**, Zus. 813.  
**Jodäthyl**, lat. Dampf. 77; Einw. auf Amylalkohol 467; Darst. 480.  
**Jodallyl**, Umwandl. in Jodpropyl 494;  
 Bild. aus Glycerin, Verh. gegen Zink und Eisen 495.  
**Jodammonium**, Dampf. 17; Darst. 173.  
**Jodammoniumjodid**, Darst. und Verh. 173.  
**Jodamyl**, Einw. auf Aethylalkohol 467.  
**Jodantimon**, Zers. durch Electrolyse 234.  
**Jodblei**, Löslichk. in unterschwefliger Natron 180.  
**Jodbutyl** aus Erythrit 508.  
**Jodecaproyl** 526.  
**Jodecyanamylen**, versuchte Umwandlung in Leucinsäure 377.  
**Jodkalium**, Verh. gegen Salze organischer Säuren und Oxydationsmittel 158.  
**Jodmethyl** 540.  
**Jodnicotin** 441.  
**Jodönanthyl** 532.  
**Jodpropyl**, Verh. gegen Silberoxyd, Bild. aus Jodallyl und Glycerin 494.  
**Jodquecksilber**, Lösl. in unterschwefliger Natron 180; Anal. 696.  
**Jodrubidium**, Zus. und Eigensch. 186.  
**Jodschwefel**, Zus. 158.  
**Jodsilber**, Verh. im Licht 286.  
**Jodstärke**, vgl. Stärkmehl.  
**Jodstickstoff**, Darst. und Zus. 403;  
 Verh. gegen Jodmethyl 404.  
**Jodthorium** 195.  
**Jodtitan**,  $TiJ_4$ , 211.  
**Jodwasserstoff-Amylen** 498.  
**Jodwasserstoff-Hexylen** aus Amylalkohol und Mannit, Siedep. 508.  
**Jodwasserstoffs**, Oenanthylen 533.  
**Jodwasserstoffs**, Triphenyl-Rosanilin 418.  
  
**Kali**, Gewinnung aus Feldspath 742.  
**Kalium**, Spectrum 111; Schmelzp. 177.  
**Kalium-Osmiumchlorid** 299.  
**Kalium-Osmiumsesquichlorid** 298.  
**Kaliumsalze**, Wirkung auf den Organismus 189.  
**Kalk**, Best. in Mineralwassern 673;  
 Best. neben Magnesia 674.  
**Kalkconcretionen** aus Basalt bei Auerlach, Anal. 384.  
**Kalkspath**, sp. G. und sp. Vol. 5; von Matlock und Andreasberg, Krystallf.

- 888; Pseudom. nach Analcim 852; als Einschluss im Delessit 856.
- Kalkstein : Unters. von Kalksteinen der Lindener Mark bei Gießen 856, 860; Anal. Jenaer Kalksteine 871; rother Kalksteine von Norfolk 873; Kalksteine aus Holland 874; Kalkstein von Rangka (Niederländisch-Indien) 874; von Breitenbrunn und Sokút 874; von Korbesd 875; dolomitischer Kalk von Wunsiedel 875; Dolomit von Oppenau 875.
- Kalkwagnerit, künstl. Bild. 146.
- Kamillenöl 560.
- Kastor, Identität mit Petalit 811.
- Kieselcalcium, Darst., Eigensch. und Zus. 204 ff.
- Kieselfluorkalium, sp. G. und Lösl. 209.
- Kieselfluornatrium, sp. G. und Lösl. 209.
- Kieselfluorwasserstoff, sp. G. der Lösung 209; volumetr. Best. 677.
- Kieselguhr aus Böhmen, Anal. 878.
- Kieselsäure, Verh. gegen den electrischen Strom 117.
- Kiesels. Aethyl, Formel 479, 480.
- Kiesels. Aethylamyl 480.
- Kieselwolframs. Salze 216.
- Kleber: Verh. beim Backen des Brods 768.
- Knochen: Gehalt an Arsen beim Füttern von Kaninchen mit etwas arsens. Kalk 644.
- Kobalt, Atomgew. 265; Trennung von Nickel 691.
- Kobaltaminbasen, Const. 267.
- Kobaltidcyankalium, Zers. durch Electrolyse 306.
- Kobaltoxydhydrat, Zus. 266; Verh. zu neutralen schwefl. Alkalien 267, zu neutralem salpetrigs. Kali 269.
- Körper: moleculare Const. 5, 8; Kantsche Hypothese der Durchdringung 7; Begriff von Atom, Aequivalent, Molecül und Volum 10.
- Kohle: Absorbirbarkeit von Gasen durch Kohle 89, 90; Verhältniß des Brennwerths fossiler Kohlen zum geologischen Alter 846.
- Kohlenoxyd, sp. W. 88; Verhältniß von Dichte und Druck 88, 89; Bild. aus Pyrogallussäure u. s. w. 889.
- Kohlensäure, Diffusion 20, 23 ff.; Zerfallen in hoher Temp. 27, 31; Spannk. 66, 67; Siedep. 70; sp. W. 80, 84; Verhältniß der Dichte zum Druck 89; Absorbirbarkeit durch Kohle 90; Absorptioncoefficient für phosphors.
- Natron 145; Schw. der At. Jahre: wicke Pflanz: Kohlens: Chines: Kohlens: Kohlens: phylli: fester Kohlens 179.
- Kohlens: Kohlens: Kohlens: Kohlens: Kohlens: und J. in de: zink: lenwa: Steinöl 528 ff. Nomen: und C. opt. F. in Äthe: keit: Kohle: Koproli: Kreatin: Kreatini: Muske: Kryolith: Verh.: serdar: Krystall: lydris: des h: Zusan: scher: an Kr: Eleme: Kryste: Kümmel: Kupfer: Pflanz: zerthe: Schwe: Kupfe: 664; Metall: Weg

- Kupferamalgame, Bild. 117, 281.  
 Kupferchlorür, Verh. der Lösung in unterschweifigs. Natron 275, 278.  
 Kupferchlorür-Ammoniak, Anw. zur Fällung des Silbers 288.  
 Kupferglanz, sp. G. und sp. Vol. 5.  
 Kupfermanganerz, Vork. in Braubach 301.  
 Kupferoxyd, Bild, neben salpetriger Säure 278; Darst. für die org. Analyse 274.  
 Kupferoxydul, Lösl. in unterschweifigs. Natron 180; Darst. 278.  
 Kupferoxydul-Ammoniak, Anw. als Reduktionsmittel 278.  
 Kupferquadrantoxyd, Darst., Eigensch. und Zus. 271.  
 Kupfersalze: grüne Färbung durch Eisenoxydsalze 275.
- Labradorit aus der Rheinpfalz, Zus. 810.  
 Lampen verschiedener Art 720.  
 Lanthanit, Krystallf. 835.  
 Larixinsäure, Krystallf. 401.  
 Laurinsäure, Unters. der Salze 381.  
 Laurylamin 580.  
 Laurylwasserstoff 524, 580.  
 Lavendelöl, sp. G. und opt. Verb. 546.  
 Legirungen: Heteromorphie darin enthaltener Metalle 2; Darst. verschiedener Legirungen aus Silber, Gold, Kupfer und Cadmium 724; Zus. verschiedener antiker römischer Münzen 725; Eigensch. wolframhaltiger Legirungen aus Kupfer, Zinn u. s. w. 786.  
 Lepamin 480.  
 Lepidin, Verh. gegen Jodamyl 429.  
 Leuchtgas: Brauchbarkeit der Steinkohlen vom Ural und aus England zur Gasbereitung 778; Apparat zum Sättigen von Leuchtgas mit den Dämpfen flüssiger Kohlenwasserstoffe 778; Best. des Schwefelkohlenstoffs im Leuchtgas 778; Apparat zur Condensation der Verbrennungsproducte des Leuchtgases 779; Bestandtheile des Inhalts der Gasreiniger 779; Bestandtheile des Gaswassers der Gröninger Gasfabrik 779.  
 Leucin, Verh. gegen Ozon 141.  
 Leucinsäure, Synthese nach Catto n 815; Synthese aus oxals. Aethyl und Zinkäthyl 375, aus Amylen und Chlorkohlenoxyd 377.
- Leucins. Aethyl, Bild. und Eigensch. 376.  
 Leuciscus rutilus, Zus. der Fleischflüssigkeit 647.  
 Leucitophyr der Eiffel, Anal. 867.  
 Leucon 207; Identität mit Siliciumoxydhydrat 207.  
 Leucylchlorid, Bild. 377.  
 Levulose 578.  
 Licht: Abhängigkeit des Brechungsvermögens von der Zusammensetzung 98; Aenderung von Brechung und Dispersion mit der Temperatur und Zus. 98, 99; Beziehung des Brechungsindex von Salzlösungen zum sp. G. 100; Intensität der chemischen Strahlen verschiedener Theile der Sonne 101; Best. der Intensität der chemischen Wirkung des Sonnenlichts 101; Absorption der chemischen Strahlen electrischer Metallspectren durch verschiedene Substanzen 106; Erklärung der Absorption 108; Lichterscheinungen bei Gasen im Inductionsfunkenstrom 114; Messung der Intensität mittelst Nitroprussidnatrium 309.  
 Ligustrin, Identität mit Syringin 592.  
 Limonenöl, sp. G. und optisches Verb. 546.  
 Lithion, Darst. aus Lepidolith 182.  
 Lithofellinsäure, Eigensch. 654.  
 Löslichkeit, Einfluß des Drucks 94.  
 Lösungen: Diffusion von Salzen und Säuren 97; Gefrieren gefärbter Lösungen 97.  
 Lorbeeröl, sp. G., optische Eigensch. und Zus. 545, 547.  
 Luft: Abwesenheit von Natron in der ausgeathmeten Luft 689; vgl. auch bei Atmosphäre.  
 Lycin 456.
- Maclurin, vgl. Moringersäure.  
 Magensaft: Natur der Säuren des Magensafts 649.  
 Magnesia, Verb. mit Eisenoxyd 191; Trennung von Alkalien 675.  
 Magnesia-Alaun von Iquique, Anal. 833.  
 Magnesiaglimmer vom Laacher See, Krystallf. 821.  
 Magnesium, Darst. 190; patentirtes Verfahren der Gewinnung 787.  
 Magnetkisenstein von Ytterby, Zus. 800.

- Magnetismus** : Magnetismus des Heide-  
 berges im Fichtelgebirge 854.  
**Malachit**, Krystallf. 835; Pseudom. nach  
 Gyps 853.  
**Maleins. Blei**, Zus. 378.  
**Malvenpapier**, Anw. zu anal. Zwecken  
 664.  
**Mandelsteine**, Bild. 856.  
**Mangan**, volumetrische Best. 679.  
**Manganerze** : über Entstehung der Man-  
 ganerze in der Lindener Mark bei  
 Gießen 856 ff.  
**Manganoxyd**, optische Eigensch. der  
 Lösung 228; Manganoxyde, als Salze  
 betrachtet 680.  
**Mangans. Baryt**, sp. G. 15.  
**Mangans. Manganoxydul** 680.  
**Markasit**, als Versteinerungsmittel 853.  
**Marrubium**, Darst. 598.  
**Materie**, vgl. Körper.  
**Matricaria Parthenium**, Bestandtheile  
 des Oels 555.  
**Matricaria-Campher** 555.  
**Mauveïn (Anilinpurpur)**, Zus. 420.  
**Mauveïnsalze**, Zus. 420.  
**Meconin**, Bild. aus Opianesäure 446.  
**Meerwasser**, vgl. Wasser, natürlich vor-  
 kommendes.  
**Mehl** : Bereitung und Zus. des Weizen-  
 mehls 762.  
**Mejonit vom Laacher See**, Krystallf.  
 und Zus. 812.  
**Melaleuca ericifolia** und -linearifolia,  
 sp. G. und optisches Verh. des äthe-  
 rischen Oels 546, 548.  
**Melaphyr von Predazzo und der Rhein-**  
**pfaß**, Anal. 865.  
**Melilotsäure** 558.  
**Melilots. Cumarin** 553.  
**Mellithsäure**, Formel 857.  
**Mennige** : Bereitung durch Glühen von  
 Bleioxyd mit Salpeter 787; fabri-  
 kmäßige Gewinnung in Shrewsbury  
 788.  
**Mentha viridis**, sp. G., optisches Verh.  
 und Zus. des ätherischen Oels 546,  
 548.  
**Menthen** 540.  
**Menthol**, Umw. in Menthylverb. 540.  
**Mercuranil**, salpeters. 412; salzs., jod-  
 wasserstoffs., blaus. 413.  
**Mercurialin** 457.  
**Mercurius solubilis Hahnemanni**, Zus.  
 280.  
**Mergel von Calmarlän**, Anal. 876.
- Mesaco**  
**Mesonic**  
**Mesoty**  
**Metac**  
**Metalla**  
**Metalle**  
 peter  
**Metane**  
**Metatit**  
**Metawo**  
**Meteor**  
**Methox**  
**Methyl**  
 aus C  
**Milch** :  
 durch  
 der  
 Milch  
 und  
**Milchgl**  
 Darst.  
**Milchsä**  
 Synth  
 cyan  
 oxyde  
 aus A  
 kalium  
 säure  
 kohle  
 bensä  
**Milchs.**  
 866.  
**Milcha.**  
**Mineral**  
 fossile  
 folge  
**Mineral**  
 776.  
**Mineral**  
 vorko  
**Minette**  
**Missoni**  
**Mörtel**,  
**Mohnöl**  
 ben ?  
**Molecül**  
**Molecule**  
**Molybdi**  
 Sonne  
 kalium  
**Molybdi**  
**Molybdi**  
**Molybdi**  
**Molybdi**



- Molybdäns. Kalk, kryst., 217.  
Molybdäns. Kobaltoxydul, kryst. 218.  
Molybdäns. Manganoxydul, kryst. 218.  
Molybdäns. Nickeloxydul, kryst. 218.  
Molybdäns. Strontian, kryst. 217.  
Molybdäns. Thorerde 197.  
Molybdäns. Zinkoxyd, kryst. 217.  
Monobromacetyl bromür 322.  
Monochloressigsäure, Dampfd. 36.  
Monochlorkieselsäureäther 479.  
Monometallanile 411.  
Monotolyharnstoff 426.  
Morin, Darst. 594; Umw. in Paracar-  
thamin 596.  
Moringerbäume (Machurin), Darst., Zus.  
und Spaltung 594.  
Morphin und Morphinsalze, Krystallf.  
444; Verh. gegen Baryt 449; volu-  
metrische Best. 703; Verh. gegen  
Jodsäure 704, gegen Schwefelsäure  
und Salpetersäure 705; Best. im  
Opium 706.  
Mucedineen, Einfluß verschiedener  
Salze auf die Entwicklung 608.  
Mühlsteinlava von Niedermendig, Anal.  
869.  
Münzen, vgl. bei Legirungen.  
Musa paradisiaca, Asche des Safts 616;  
Bestandtheile der Frucht und Asche  
der Hülsen 617.  
Muskatnußöl, sp. G., optisches Verh.  
und Siedep. 546, 549.  
Mutterkorn, Bestandtheile 611.  
Myristylwasserstoff 524, 580.  
Myrona. Baryt 496.  
Myrona. Kali, Darst. und Metamorpho-  
sen 496.  
Myroxylon Pereirae, Gummiharz 557.  
Myrrhenöl, sp. G., optisches Verh. und  
Siedep. 546, 548.  
Myrrhenöl, sp. G., optisches Verh. und  
Zus. 546, 548.  
Nahrung: Verhältnisse des in der Nah-  
rung eingeführten und des ausge-  
athmeten Stickstoffs nach Barral  
635; Bilanz im Gewicht der aufge-  
nommenen und der ausgeschiedenen  
Stoffe bei einem Hunde, nach Pet-  
tenkofer und Voit 635, bei einer  
Tauhe nach Voit 636.  
Naphtalinfarbstoff, gelber 786.  
Naphthylamin, Verh. gegen salpetrige  
Kali u. s. w. 481 ff.  
Narcotin, Zus. 445; volumetrische Best.  
708; Erk. 705.  
Natrium, Spectrum 111; Schmelzp. 178.  
Natriumcholsterylat 548.  
Natrium-Osmiumchlorid 299.  
Natriumsalze, Wirkung auf den Orga-  
nismus 189.  
Natronhydrat, Zus. und Krystallf. 178.  
Natronsalpeter, Vork. in Peru 836.  
Nelkenöl, sp. G. und optisches Verh.  
546.  
Nelkenäure, als Bestandtheil des Lor-  
beeröls 547.  
Nephelindolerit von Rolandseck, Anal.  
868.  
Neroliöl, sp. G., optisches Verh. und  
Zus. 546, 549.  
Nickel, Atomgewicht 269; Trennung  
von Kobalt 691; volumetrische Best.  
698; Zus. und Gewinnung von käuf-  
lichem Nickel 727; sp. G. und Häu-  
merbarkeit von reinem Nickel 728;  
angebliche Trennung des Nickels und  
Kobalts von Kupfer u. s. w. 728.  
Nickelblüthe aus Spanien, Anal. 839.  
Nicotiana rustica, Salze des Safts 615.  
Nicotin, Verh. gegen Baryt 449; volu-  
metrische Best. 703.  
Nicotinqueckälberchlorid 441.  
Nicotinquecksilberjodid 441.  
Nitranilin, Verh. gegen Jodäthyl 421;  
Umw. in Phenylendiamine 422.  
Nitrobenzoesäure, Reduction durch Zinn  
842.  
Nitrobenzol, Darst. 410.  
Nitrobenzoylhyperoxyd 817.  
Nitrodracylsäure 841.  
Nitrodracylsäureamid 842.  
Nitrodracyls. Aethyl 842.  
Nitrodracyls. Ammoniak 842.  
Nitrodracyls. Baryt 842.  
Nitrodracyls. Blei 842.  
Nitrodracyls. Kalk 842.  
Nitrodracyls. Magnesia 842.  
Nitrodracyls. Methyl 842.  
Nitrodracyls. Natron 842.  
Nitrodracyls. Silber 842.  
Nitroerythrit, Zus. 504.  
Nitramannit, Zers. durch Ammoniak  
584.  
Nitrophthalsäure 398.  
Nitropikrotoxin 587.  
Nitroprussidnatrium, Zers. durch Elec-  
trolyse 306; Darst. 309; Verh. im  
Licht 309.  
Nitrosäthylin, Zus., Eigensch. und  
Bild, aus Diäthylamin 408.

Nitrosophenylin 431.	Osmiu
Nitrosulfurete des Eisens, Zus. und Darst. 259.	Oxalsä
Nitroxylpiperidin 440.	Verl
Nonylalkohol 529.	in C
Nonylamin 529.	Oxalsä
Nonylen, aus Amylalkohol 510.	Aeti
Nonylwasserstoff aus Amylalkohol 510, aus amerikanischem Steinöl 529.	Oxalsä
Nosean von Laach, Unters. 822.	Oxalsä
Noseanphonolith der Eifel, Anal. 865.	674.
	Oxalsä
	Oxalsä
Octylen aus Amylalkohol 509.	Oxalsä
Octylwasserstoff aus Amylalkohol 509, aus amerikanischem Steinöl 528, 532.	Oxalsä
Oefen, zur Destillation von Schieferen, Asphalt u. s. w. 775.	Oxami
Oele, fette : Best. des Brennwerths 718.	Was
Oele, flüchtige : optische Eigensch., sp. G. und Zus. nach Gladstone 545, nach Chautard 556.	Oxyda
Oenanthol, Verh. gegen Zinkäthyl 478.	Oxyme
Oenanthylalkohol 532.	Oxyna
Oenanthylamin 528, 533.	Ozon :
Oenanthylen 532.	nifs
Oenanthylwasserstoff 524, 528.	Unte
Olein, Verh. gegen Ozon 142.	Verl
Olive, Entwicklung der Bestandtheile 611.	mosj
Olivin von Unkel und Zersetzungspro- ducte, Zus. 803.	über
Opiansäure, Umwandl. in Meconin 446.	Bild
Opium, Prüfung auf Morphin 706.	nach
Orangenöl, sp. G. und opt. Verh. 546.	137
Orangit von Brevig, Zus. 818.	Best
Orcin, Gewinnung 508; Bild. und Verh. gegen verschiedene Agentien 559.	Atm
Orthit, identisch mit dem Bucklandit von Laach 814; orthitähnliches Mineral von Aarö 815.	Vorj
Orthoklas von Manebach, Hemitropie 809.	Sub
Osmium, Untersuchung von Claus und Jacoby 296.	141.
Osmiumbasen 801.	Ozonw
Osmiumbiammoniakchlorür 802.	Ozonw
Osmiumchlorid, $OsCl_2$ , 298.	Pachn
Osmiumchlorür 296.	Pajebe
Osmiumhypersäure, $OsO_4$ , 300.	Palladi
Osmiummonammoniakoxyd 301.	Palladi
Osmiumoxyd 298, 299.	Kali
Osmiumoxydhydrat 299.	Palmit
Osmiumoxydul 295.	Paraca
Osmiumsäure, Verh. zu salpetrig. Kali 291, $OsO_3$ , 300.	Paraca
Osmiumsesquichlorür 297.	Paraca
	Bild.
	Paraffi
	kohl
	von
	Parahe
	Parami
	Parami
	Parami
	Parani
	Paraox
	säur

Parasiten vgl. bei Schmarotserpflanzen.

Passivität der Metalle (Verh. zu Salpetersäure) 175.

Patchouliöl, sp. G., opt. Verh. und Siedep. 546, 549.

Paviitin 589.

Paviin 588.

Pelaminjodür 429.

Pelargylalkohol 529.

Pelargylamin 529.

Pelargylwasserstoff 524, 529.

Pentadecylwasserstoff 520.

Pentathionsäure, Umwandl. in Tetrathionsäure 151.

Pentylwasserstoff 524.

Perubalsambaum, Gummiharz 557.

Petalit, Identität mit Kaestor und ähnliche Krystallf. mit Spodumen 811.

Petersilienöl, sp. G. und opt. Verh. 546.

Petrolen, lat. Dampfw. 77.

Petroleum : über Vork., Gewinnung und Reinigung von amerikanischem Petroleum 776; physikalische Eigenschaften desselben 776.

Pfefferminzöl, Umwandl. in Camphrensäure 401; sp. G. und opt. Verh. 546.

Pflanzen : Sauerstoffentwicklung aus Blättern und Zweigen 599; Sauerstoff und Stickstoffentwicklung aus Wasserpflanzen 599; Kohlensäureentwicklung und Zersetzung durch Pflanzen und verschieden gefärbte Blätter 600; Verh. des aus Pflanzen entwickelten Sauerstoffs 601; Unters. über die Assimilation des freien Stickstoffs durch Pflanzen 602; Ernährung der Pflanzen in wässrigen Lösungen 605; Bedarf des Buchweizens an Chlormetallen 606; Entwicklungsphasen der Weizenpflanze 606; Zus. der Bohnenpflanze bei verschiedener Entwicklung 606; Ernährung von Schmarotserpflanzen 608; Einfluss verschiedener Salze auf die Entwicklung der Mucedineen 608; Entwicklung organischer Keime der Luft 609; Einfluss organ. Verb. auf Pflanzenentwicklung 609; Verh. vegetirender Pflanzen und der Ackererde gegen Metallgifte 610; Vork. von oxala. und weins. Kalk im Pflanzengewebe 611; Salpetergehalt verschiedener Pflanzen 662; Verlust an fester Substanz beim Trocknen 698; Einfluss

des Gypses auf die Entwicklung des Klees 754; Ansichten über Pflanzencultur im Zusammenhang mit der Düngerfrage 759; Unters. über den Stickstoffgehalt der Ernten 759; über Bild. schwefelhaltiger Oele in den Pflanzen 761.

Pflanzenleim, Zus. und Verh. 618; Verh. gegen Gummi 571.

Phalaris canadensis, Zus. der Samen und der Asche 616.

Phanakit, Vork. in Mexico 805.

Phenarsenylammoniumoxydhydrat 414.

Phenyl, Bild. aus Phenyläther durch Schwefelsäure oder aus Chlorphenyl 584.

Phenylalkohol, Verh. gegen Essigsäure 464; Bild. aus Chlorwasserstoff-Chlorbenzol 535.

Phenylendiamin, Verh. der isomeren Modificationen 421

Phenylschwefelsäure,  $C_{10}H_{10}S_4O_{10}$  534;  $C_{11}H_8S_4O_{10}$  535.

Phloroglucin, als Spaltungsproduct des Macclurins 595; Vork. im Gelbbholz 596.

Phosphor, Dampfd. 17; Verh. beim Sieden 57; Spectrum 111; Verh. zu Ammoniak 173; vermeintliche Reaction zur Nachw. in gerichtl. Fällen 600.

Phosphorchlorid, Verh. als Dampf 38.

Phosphorchlorür, Spannk. 65, 67; Siedep. 70; lat. Dampfw. 77.

Phosphoreisen, Zers. durch Wasserstoff im stat. nascens 260.

Phosphorige Säure, Verh. gegen Jod 874.

Phosphorsäure : Darst. officineller Phosphorsäure 145; künstl. Bild. von dem Apatit entsprechenden phosphors. Salzen 145; Best. durch Wägung 666; volumetr. Best. 686 ff.

Phosphors. Eisenoxyd, Zus. 649.

Phosphors. Kalk (westindisches Phosphat), Anal. 839.

Phosphors. Kupferoxyd-Thomase von Chile, Anal. 839.

Phosphors. Manganoxyd, optische Eigenschaften der Lösung 228.

Phosphors. Natron, Lös. in Wasser 180.

Phosphors. Thalliumoxyd 252.

Phosphors. Uranoxyd zur Photographie von Spectren 106.

Photochemie, vgl. bei Licht.

Photogen, Darst. aus Torf und Braunkohlen 775.	Mag Rotl
Photographie: photographische Wirkung der Lichtintensitäten 102; photographische Absorption 104; Vorgang bei Hervorrufung photographischer Bilder 284.	Ana 849 Pae lich Qua
Phthalylchlorid 393.	kohl
Pickingerit von Iquique, Anal. 833.	Epid
Pikroerythrin, Bild. 559.	des
Pikrotoxin, Zus. und Derivate 586.	Epid
Pinitoid von Ems, Zus. 822.	nosid
Pinus sylvestris, Aschenuntersuchung 617.	Kalk Gyps
Piperidin, Darst. und Verh. gegen salpetrige Säure 439.	lachs nach stein
Platin, Diffusion von Gasen durch dasselbe 23; Schmelzp. 25; Darst. von Platinlösung 289; Platinverbb. CuCl, PtCl, 2 NH <sub>3</sub> 289; Verarbeitung von Platinrückständen im Großen 290; Verh. der Platinmetalle zu salpetrigen Alkalien 291; Trennung von Iridium und Ruthenium 292; Trennung aller Platinmetalle 294.	Pseudo Puzzol Pyocys Pyoxas Pyreth Blütl
Platinamalgam 282.	Pyroca Pyroch Pyroga
Platinchlorid, Verh. zu salpetrigen Kali 291.	Kohl stoff
Plötzen, Zus. der Fleischflüssigkeit 647.	Pyrom
Plumbein 796.	Luft
Polirschiefer aus Böhmen, Anal. 878.	Pyropl
Polyäthylalkohole 485 ff.	Was
Polythionsäuren, Bild. 150.	Pyrotr
Porphy von Sulzbach und Antogast, Anal. 863.	säur
Potamogeton perfoliatum, Zus. des daraus im Licht entwickelten Gases 599.	Pyrox (Paj Pyrox
Propionsäure, Synthese nach Catton 315; Bild. aus Aceton und Acrylsäure 327; Bild. aus Pyrotraubensäure 374.	Quadr Quadr
Propylalkohol, Bild. aus Acrolein 328; Verschiedenheit des durch Gährung und des aus Propylen entstandenen 466.	Quarz der Qua fahr 850
Propylen, Bild. aus Zinkäthyl und Jodäthyl 492.	Queck vers
Protocatechinsäure, Bild. aus Catechin 390; als Spaltungsproduct des Macurins 595.	des rich silb
Protsäure 648.	des
Pseudodimorphismus der Pyroxene, Amphibole und Spinelle 798.	Ana met
Pseudomorphosen: Bedeutung für die Geologie und Ausdehnung des Begriffs 846; Umhüllungspseudomorphosen 849; von Brauneisenstein nach	Queck Queck

- Zink, Chlorcadmium, Chlorsinn und Chlorantimon u. s. w. 469; Darst. aus Jodäthyl, Natriumamalgam und Essigäther 471; Verh. gegen Eisen, Kupfer, Cadmium, Wismuth, Silber und Gold 478 ff.
- Quecksilberamyl 471.
- Quecksilberchloräthyl 471.
- Quecksilberchloramyl 472.
- Quecksilberjodamyl 472.
- Quecksilberjodmethyl 471.
- Quecksilbermethyl, Darst. mittelst Jodmethyl, Natriumamalgam und Essigäther 471.
- Quecksilberoxyd, Nichtexistenz des Hydrats 279.
- Quellwasser, vgl. Wasser, natürlich vorkommendes.
- Quendelöl, sp. G., optisches Verh. und Zns. 546, 549.
- Quercitrin, Spaltung in Quercetin und Isodulcit 585.
- Quillaja saponaria, oxals. Kalk in der Rinde 611.
- Radiolith von Brevig, Zns. 819.
- Raps: Unters. über die Entwicklung des Rapsamens 760; Stickstoff- und Aschengehalt kranker Rapsblätter 761.
- Reduction, inducirte 124.
- Regenwasser, vgl. Wasser, natürlich vorkommendes.
- Respiration, vgl. bei Athmen.
- Rhodium, Trennung von Iridium 293, von Ruthenium 294.
- Rhodiumsalze: Anw. als Reagens auf bors. Salze 697.
- Rhodiumsesquichlorid, Verh. zu salpetrig. Kali 291.
- Rhus pentaphyllum, Asche des Holzes 616.
- Roheisen, vgl. Gußeisen.
- Rohrzucker, Verh. gegen Ozon 142; durch Alkoholferment entstehende Modificationen 572; Best. im käuflichen Zucker 709; Verh. gegen Schwefelammonium bei 130° 761; Bild. von Invertzucker beim Kochen von Rohrzuckerlösungen 766; Ursache des Feuchtwardens von raffinirtem Rohrzucker 766; über Stammer's Chromoscop zur Prüfung von Rohrzucker 766.
- Rosanilin: Bild. aus Metallanilin 411; aus einer Mischung von Anilin und Toluidin 416, aus Anilinsalzen 416; Umwandl. in Triphenyl-Rosanilin (Anilinblau) 417; Verh. gegen Jodäthyl u. s. w. 418.
- Rosenholzöl, sp. G., opt. Verh. und Zns. 546, 549.
- Rosenöl, sp. G. und opt. Verh. 546.
- Rosmarinöl, sp. G. und opt. Verh. 546, 549.
- Roskastanie: Bestandtheile der Rinde nach Rochleder 588.
- Rottlerin, Bild. aus Aloin und Homologie mit Purpurin u. s. w. 598.
- Rubidium: Vork. und Verbreitung 182, 185; Darst. von Rubidiumsalzen 183; Darst. und Elgensch. des Metalls 185; Trennung von Cäsium 187.
- Rubidiumsalze, Wirk. auf den Organismus 189.
- Runkelrüben: Werth der Runkelrübe zur Viehmästung 774.
- Ruthenium, Trennung von Platin 292.
- Rutheniumsalze: Anwendung als Reagens auf salpetrige. Salze 697.
- Rutheniumsesquichlorid  $Ru_2Cl_3$ , Verh. zu salpetrig. Kali 291.
- Rutil, künstl. Darst. 211; Rutil von Magnet-Cove und Graves-Mount, Krystallf. 801; Pseudom. nach Anatas 849.
- Rutin, Zns. und Spaltung 598; Vork. in den Blumen 594.
- Rutylwasserstoff 524, 529.
- Saccharose, inactive 578.
- Säuren: Diffusion bei Anwesenheit von Salzen 97; Const. 118, 119; Modification der Verwandtschaft durch neutrale Salze 120; Verh. flüchtiger und fester Fettsäuren gegen Ozon 142.
- Salicin, Verh. gegen Ozon 143, gegen Essigsäure 464.
- Salicylige Säure, Umwandl. in Saligenin 144.
- Salicylsäure, Bild. aus Gaultheriaöl durch Jodwasserstoff 349.
- Saligenin, Bild. aus salicyliger Säure 349; Verh. gegen Essigsäure 464.
- Salpeter: Vork. in den Pflanzen und im Harn 662; Gewinnung aus Runkelrübenmelasse 742.
- Salpetersäure, Verbreitung in Pflanzen 159, im Hagel 171; Verh. zu Metallen (Passivität) 175; Nachw. 671; Best. 672.
- Salpeters. Aethyl, Darst. 482.

- Salpeters. Chromoxyd 224.  
 Salpeters. Kali, sp. G. und sp. Vol. 5.  
 Salpeters. Natron, sp. G. und sp. Vol. 5.  
 Salpeters. Silber-Chinidin 443.  
 Salpeters. Silber-Nicotin 441.  
 Salpeters. Thalliumoxyd 252.  
 Salpeters. Thorerde 196.  
 Salpeters. Triäthylsulphyl 482.  
 Salpeters. Triphenyl-Rosanilin 418.  
 Salpetrige Säure, Verbreitung in Pflanzen 159; Verb. mit Chlormetallen 164; Bild. neben Kupferoxyd 273.  
 Salpetrigs. Aethyl, Umwandl. in Ammoniak durch Platinschwarz 407; Darst. 481.  
 Salpetrigs. Ammoniak, Bild. und Nachw. 167 ff.  
 Salpetrigs. Baryt, Darst. 161.  
 Salpetrigs. Bleioxyd-Kali 163.  
 Salpetrigs. Cadmiumoxyd 162.  
 Salpetrigs. Cadmiumoxyd-Kali 163.  
 Salpetrigs. Kali, Darst. 160, 178.  
 Salpetrigs. Kalk 162.  
 Salpetrigs. Kobaltoxydul 162.  
 Salpetrigs. Kupferoxyd 162.  
 Salpetrigs. Kupferoxyd-Kali 163.  
 Salpetrigs. Magnesia 162.  
 Salpetrigs. Natron, Darst. 161.  
 Salpetrigs. Nickeloxydul 162.  
 Salpetrigs. Nickeloxydul-Kali 163.  
 Salpetrigs. Silberoxyd-Kali 164.  
 Salpetrigs. Strontian 162.  
 Salpetrigs. Zinkoxyd 162.  
 Salze : Best. der sp. W. schwefels. Salze 46; Diffusion bei Anwesenheit von Säuren 97; Const. 118, 119.  
 Salzsäure, Darst. (neben Schwefelsäure) 739; Ermittlung der verdichteten Salzsäure in Sodafabriken 739.  
 Salzs. Aethylamin, Dampfd. 17; Verh. als Dampf 88.  
 Salzs. Anilin, Dampfd. 17.  
 Salzs. Triphenyl-Rosanilin 417.  
 Salzsoolen, vgl. Wasser, natürlich vorkommendes.  
 Samarskit von Miask, Zus. 829.  
 Sandstein : Nassau'scher Spiriferensandstein, Zus. 876; Sandstein von Northumberland, Anal. 877.  
 Santelholzöl, sp. G., opt. Verh. und Siedep. 546, 549.  
 Saracenia purpurea, Bestandtheile der Wurzeln und Blätter 614.  
 Sauerstoff, sp. G. 17; Diffusion 20; sp. W. 83; Verhältniß von Dichte und Druck 88; Absorbirbarkeit durch Kohle 89; Bild. von activem Sauerstoff bei der Oxydation von Zinnchlorür 123; inducirte Sauerstoffübertragung 124; Ozonisirung bei der Gährung u. s. w. 125; Meißner's Unters. über Ozon 126; Eigensch. des aus Pflanzen abgeschiedenen Sauerstoffs 139; Wirkung auf die Blutbestandtheile beim Athmen, nach Schönbein 639, nach Gorup-Besanez 640; Best. im Blut mittelst Kohlenoxyd 640; Nachw. in organ. Verbindungen 700; Entwicklung des Sauerstoffs aus Pflanzen, vgl. bei Pflanzen.  
 Saussurit vom Genfer See, Zus. 811.  
 Scheelit des Aupathales, Krystallf. und Zus. 825.  
 Schefferit, Zus. 804.  
 Schiefer, bituminöse : chem. und geol. Verhältnisse 845; von Northumberland, Anal. 877.  
 Schieferöl : Schwefelgehalt 777.  
 Schießbaumwolle : isomere Modification der Cellulose enthaltend 567; Verh. gegen Kupferoxydammoniak und Ammoniak 568; Zus. österreichischer Schießbaumwolle und ihrer Verbrennungsproducte 744.  
 Schießpulver : Einfluß eines Gehalts an Kalkhydrat 748; Bereitung verschiedener Arten von Sprengpulver 748; Anal. der Verbrennungsproducte von österr. Schießpulver 748; Druck der Pulvergase in Geschützröhren 744.  
 Schillerspath von Todtmoos, Eigensch. und Zus. 817.  
 Schlacke, aus den Hohöfen von Hörde, Anal. 802.  
 Schlamm : Menge des durch französische Flüsse dem Meere zugeführten Schlammes 758.  
 Schlangenhaut, Gehalt an zuckerbildender Cellulose 650.  
 Schleimsäure, Umwandl. in Adipinsäure 387.  
 Schmarotzerpflanzen, Ernährung durch die Mutterpflanze 608.  
 Schorlamit, Vork. am Kaiserstuhl 824.  
 Schreibersit, künstlicher 911.  
 Schwefel, Dampfd. 17; Verh. beim Sieden 57; Spannkr. 65, 67; Siedep. 70; Spectrum 110; Verh. bei der electrochemischen Zers. des Wassers 116; Verh. zu schwefliger Säure 146, zu pyrophosphors. Natron und Schwefel-

- natrium 147, sa Wasser 148; Gehalt an unterschwefliger Säure 149; Verh. zu Ammoniak 171; Krystallf. des Schwefels von Cesena, Forli und Urbino 790; Zus. des ohimschen Schwefels 790.
- Schwefeläthyl, sp. W. 55, 85; Verh. gegen Salpetersäure und Jodäthyl 482.
- Schwefelammonium, Dampfd. 17; Mehrfach-, Verh. gegen Metallsalze 278, 279.
- Schwefelarsen, Fünffach-, Verh. gegen Ammoniak 232.
- Schwefelbaryum, Verh. im Wasserdampf 189.
- Schwefelblei, Darst. von krystallisiertem 242; Verh. gegen Wasserstoff und Kohlenoxyd 242 ff.
- Schwefelcalcium, Lösl. 740.
- Schwefelcaproyl 526.
- Schwefelchrom, sp. G. 15; Darst., sp. G. und Eigensch. 225.
- Schwefelcyanäthyl, Zers. durch Electrolyse 805.
- Schwefelcyanammonium, Darst. aus den Abfällen von Gasfabriken 746.
- Schwefelcyanacroyl 526.
- Schwefelcyanalkalium, Zers. durch Electrolyse 805; Darst. 318.
- Schwefelcyanatrium, Darst. aus Blutlaugensalz und unterschwefl. Natron 312.
- Schwefeleisen, Anw. als Löthrobrreagens 691.
- Schwefelkies, Krystallf. 798; als Einschluss im Augit 856.
- Schwefelkohlenstoff, Spannk. 67; Siedep. 70; lat. Dampfw. 74 ff.; sp. W. 84, 86; Verh. gegen Baryumhyperoxyd 319.
- Schwefelkupfer - Schwefelammonium,  $2\text{CuS}_2, \text{NH}_4\text{S}$  279.
- Schwefelsäure, Dampfd. des ersten Hydrats 17; Verh. als Dampf 38; Aenderung des Vol. mit der Temperatur 52; Spannk. des zweiten Hydrats 68; Reinigung von Arsen 151 ff.; Verh. mit arseniger Säure 280; Vorsichtsmaßregel bei der Best. als schwefels. Baryt 669; volumetr. Best. 686; Verh. der Untersalpetersäure bei der Bild. der Schwefelsäure 738; Darst. der Schwefelsäure aus Gyps 788; Darst. von Schwefel- und Salzsäure aus Chlor, schwefliger Säure und Wasserdampf 739.
- Schwefels. Bleioxyd, Lösl. in unterschwefl. Natron 179; Verh. im Wasserstoff- und Kohlenoxydstrom 242; Lösl. in essigs. Kalk 245.
- Schwefels. Chromoxyd, Zus. und Verh. 228, 224.
- Schwefels. Eisenoxydul, sp. W. 51.
- Schwefels. Kali, Einfluss des Drucks auf die Lösl. 96.
- Schwefels. Kalk, Lösl. in unterschwefl. Natron 180; Lösung in Salzsäure für analyt. Zwecke 673.
- Schwefels. Kupferoxyd, sp. W. 51; Einfluss des Drucks auf die Lösl. 96.
- Schwefels. Magnesia, sp. W. 51; Krystallf. 192.
- Schwefels. Manganoxydul, sp. W. 51.
- Schwefels. Natron, Darst. in Sodafabriken 789.
- Schwefels. Nickeloxydul, sp. W. 51.
- Schwefels. Salze, sp. W. 46.
- Schwefels. Thalliumoxyd, Krystallf. 254.
- Schwefels. Thonerde, gelbe Farbe des basischen Salzes 224.
- Schwefels. Thorerde, Eigensch. und Krystallf. 196, 198.
- Schwefels. Thorerde-Kali 196.
- Schwefels. Triphenyl-Rosanilin 418.
- Schwefels. Zink, sp. W. 51.
- Schwefelthorium 196.
- Schwefelvanadin, sp. G. 15; Bild., sp. G. und Zus. 220.
- Schwefelwasserstoff, Spannk. 66, 67; Siedep. 70; sp. W. 84; Verhältnisse der Dichte zum Druck 89; Bild. aus Wasser und Schwefel 148.
- Schwefelwasserstoff-Schwefelammonium, Dampfd. 17.
- Schwefelwolfram, sp. G. 15.
- Schweflige Säure, Spannk. 67; Siedep. 70; sp. W. 84; Verhältnisse der Dichte zum Druck 89; Verh. gegen Indiglösung und lose gebundenen Sauerstoff 151.
- Schwefl. Kupferoxyd und -Oxydul 277.
- Schwefl. Osmiumoxydul 296.
- Schwefl. Pentamindikobaltseesquioxyd 267.
- Schwefl. Triaminkobaltseesquioxyd 267.
- Schwimmblase, Zus. der Gase 641.
- Sclerogen 757.
- Serophularineen, Zusammenstellung der Untersuchungen 612.
- Sebaminsäure, Darst. 358.

Selen, Dampfd. 17; Verh. zu Ammoniak 172; Spectrum 235.	Inte des
Selenige Säure, krystallisirtes Hydrat 158.	des
Selens. Baryt, sp. G. 15.	Spectri
Selens. Blei, sp. G. 16.	gleic
Semioxyd 177.	Anw
Senföl, Bild. aus myrons. Kali 497.	Gese
Serpentin, als Einschluss im Feldspath 856.	Kool
Sexangulit 796.	Spectre
Shea-Butter, Säuren derselben 333.	114.
Siedequivalent 38.	Spectri
Sieden : Erscheinungen beim Sieden von Flüssigkeiten 57; Siedep. gemengter Flüssigkeiten 62.	Sonn
Silber, Schmelzp. 25; Eigensch. des durch Kupferchlorür-Ammoniak gefällten Silbers 283; über die Verarbeitung güldischer Silbererze 723; Einfluss von Quarz u. s. w. beim Rösten auf die Chlorirung nach dem Freiburger Verfahren 723; Vork. 792.	Wirk
Silberamalgam 281.	104,
Silberarsenid von Copiapó, Zus. 793.	Sonn
Silberkupferglanz, sp. G. und sp. Vol. 5.	risc
Silberosmiumchlorid 299.	Sonn
Silberoxyd, Verh. gegen entzündliche Stoffe 284.	Gesti
Silberverbindungen, Verh. im Licht 284.	Schw
Silicium, krystallisirtes : Darst. nach Deville und Caron 201, nach Wöhler 203; Legirungen mit Kupfer 202; Leitungsfähigkeit für Electricität 203; Verh. mit Calcium 203.	Chlor
Siliciumäthyl 480.	111,
Siliciumoxydhydrat, Identität mit Leucon 207.	und
Silicon 205.	von
Smaragd, Vork. im Habachthale 806.	dene
Smaragdit vom Genfer See, Zus. 805.	stroz
Soda : natürlche, von Aden 179; Theorie der Sodabildung nach Leblanc's Verfahren 739; Ofen zur Zers. von Kochsals mit Wasserdampf und Kieselsäure 741; Fabrikation von Soda aus Kryolith, sowie aus schwefels. Natron und kohlens. Baryt 741, aus Kochsals, schwefels. Eisen und Kohle 742.	Sphen,
Solanin, Darst. aus Kartoffelkeimen und Unterscheidung von Solanidin 450.	Spinell
Sonne : photographische Darst. des Spectrums 101; Wirkungen der chemischen Strahlen verschiedener Theile der Sonnenscheibe 101; Best. der	Spodum
	mit
	Spreus
	Stabein
	nisc
	Stärke
	nisc
	Stärkr
	Ver
	Sal
	der
	mel
	eml
	von
	670
	Stä
	der
	Stahl
	abg
	sta
	und
	Sä
	des
	ver
	gü
	sor
	zer



verschiedener Stahlorten 784; Eigensch. des Wolframstahls 785.  
 Stahlklemme 719.  
 Stannicanil, salzs. 412.  
 Stannosanil, salzs. 412.  
 Stearinsäure, Verb. gegen Brom 834.  
 Steinkohlen: Einfluß der Verwitterung auf Steinkohlen 775; Natrongehalt der Steinkohlen 775; Verwendbarkeit russischer und englischer Steinkohlen zu Leuchtgas 778.  
 Steinkohlentheer, Anw. zur Conservirung von Baumaterialien 780.  
 Steinkohlentheeröl: wirksame Substanz beim Conserviren des Holzes 780.  
 Steinmark, weißes, von Zwickau, Zus. 816.  
 Steinsalz von Dieuze, Anal. 841; octaëdrisches Steinsalz 841.  
 Stibanyl, salzs. 418.  
 Stickoxyd, sp. W. 83; Verhältnisse von Dichte und Druck 88, 89.  
 Stickoxydpiperidin 440.  
 Stickoxydul, Spannk. 66, 67; Siedep. 70, sp. W. 84; Verhältnisse von Dichte und Druck 88, 89.  
 Stickstoff, sp. W. 83; Spectrum 110; Absorbirbarkeit durch Kohle 89; Darst. aus Salmiak und chroms. Kali 158; Kreislauf des Stickstoffs und Antheil am Stoffwechsel 685 ff.; Assimilation des Stickstoffs durch Pflanzen u. s. w., vgl. bei Pflanzen.  
 Stickstoffmagnesium 190.  
 Stilpnociderit, Pseudom. nach Glimmer 852.  
 Strychnin, volumetr. Best. 702.  
 Sulfokohlens. Aethyl, Verb. mit Brom 444.  
 Sulfokohlens. Amyl, Verb. mit Jod 488.  
 Sulfotolylaminsäure 426.  
 Sulphurium 246.  
 Sumpfgas, sp. W. 85; Verhältnisse von Dichte und Druck 88, 89; als Bestandtheil der Respirationsproducte 638.  
 Syringin, Identität mit Ligustrin 592.  
 Szajbelyit, Anal. 836, 837.  
  
 Tabak, Elsäuer, Gehalt an Salzen 615.  
 Talmi-Gold, Zus. 725.  
 Taltalit aus der Wüste Atacama, Zus. 815.  
 Taurochols. Natron, opt. Verb. 652.  
 Tayuyin 614.

Tellur, Dampfdr. 17; Verb. zu Ammoniak 178; Spectrum und Thalliumgehalt 235.  
 Telluroxyd, sp. G. 15.  
 Tenorit, Pseudom. nach Rothkupferers 849.  
 Terpentinöl, sp. W. 55; Spannk. 67; Siedep. 70; lat. Dampfdr. 76, 77; sp. W. 85; Umwandl. in Camphreinsäure 401; sp. G. und opt. Verb. 544.  
 Terpin, Verb. gegen Essigsäure 464, 541.  
 Tetracetodisalpeters. Eisenoxyd 258.  
 Tetracetomonosalpeters. Eisenoxyd 257.  
 Tetradecylwasserstoff 530.  
 Tetradymit von Dahlenburg, Zus. 794.  
 Tetraäthylalkohol 489.  
 Tetramethylammoniumjodid, Verb. mit Jodoform 404.  
 Tetramethylammoniumtrijodid, Verb. mit Jodstickstoff 406.  
 Tetrathionsäure, Bild. und Verb. 150.  
 Tetrathions. Kupferoxydul, Bild. und Zers. 150.  
 Tetrylwasserstoff 524.  
 Thallium, Spectrum 107, 112; Vork. und Gewinnung 245; Eigensch. 248; sp. G. und electr. Leitungsvermögen 249; Anw. in der Feuerwerkerei 249; Verb. gegen Wasser, Alkohol, Aether u. s. w. 250; Wirkung auf den Organismus 255; Nachw. im Wismuth 687; Trennung von anderen Metallen 688; volumetr. Best. 689.  
 Thalliumbenzamid 251.  
 Thalliumhyperoxyd,  $TlO_2$ , Verb. gegen Salmiak 251; Bild. durch Electrolyse 252.  
 Thalliumsälze 252.  
 Thenardit von Bolivia, Krystallf. und Zus. 831.  
 Thiocetarsäure, Dampfdr. 36.  
 Thiochronsäure, Bild. und Zus. einiger Derivate 890.  
 Thiochrons. Kali, Zus. und Bild. 891.  
 Thiosinnamin, Zers. durch Electrolyse 305.  
 Thon: Darst. feuerfester Steine 750; Zus. verschiedener strengflüssiger Thone 750; Unters. des Thons der Lindener Mark bei Gießen 856 ff.; Thon von Wermland, Anal. 875; unterilurische Thonschichten von St. Petersburg, Zus. 876.  
 Thonböden, von Gröningen 754.

- Thonerde, Verh. gegen den electricchen Strom 117; Erk. mittelst Cochenille-tinctur 675; Trennung von Kalk und Magnesia 676.  
 Thonerdehydrat, Lösl. in Wasser 193.  
 Thonerdesilicate, wasserhaltige, Zus. 816.  
 Thorerde, Darst. aus Orangit und Verh. 194, 197; Trennung von Titan- und Niobsäure 195.  
 Thorium, Eigensch. 194; Atomgewicht 197 ff.  
 Thymol, Verh. gegen Essigsäure 464.  
 Titan, Nachw. und Best. im Roheisen 678; Gehalt im Roheisen 782.  
 Titanäthyl, Versuche zur Darstellung 470.  
 Titansäure, isomere Modification und Darst. aus Titaneisen 210.  
 Toluidin, Verh. mit Chinon und Chloranil 416; Darst. aus Anilinrückständen und Derivate 425.  
 Toluol, Siedep. 341.  
 Tolyäthylharnstoff 427.  
 Tolyamin, vgl. Toluidin.  
 Toly succinamid 427.  
 Torf: Gewinnung und Verwerthung von russischem Torf 775; Verh. verschiedener Torfe gegen Wasser und Ammoniak 775; Verwendung des Torfs zu Leuchstoffen 775.  
 Transpiration von Gasen 19.  
 Trass, Anal. 877.  
 Traubensäure, Bild. aus Kohlehydraten 380.  
 Traubenzucker, Verh. gegen Ozon 142; Verh. im Licht bei der Bild. aus Rohrzucker 574; Verb. mit Bromnatrium 574; im Honig 574; Zersetzungsproducte (Gummiäure und Gummi) durch Kupferoxydkali 575.  
 Triacetodisalpers. Eisenoxyd 258.  
 Triäthylalkohol 489.  
 Triäthylsulphyljodür 482.  
 Triäthylsulphyloxydhydrat 482.  
 Trianosperma ficifolia, Bestandtheile der Wurzel 614.  
 Trianospermin 615.  
 Trianospermin 615.  
 Tribromacetyl bromür 322.  
 Tribromessigsäure 323.  
 Tribromessigs. Aethyl 323.  
 Trichlororcin 560.  
 Trichlortoluol, Verh. gegen Wasser 536.  
 Tricyanallyl, Umwandl. in Carballylsäure 357.  
 Tridecylwasserstoff 530.

Triform  
 Trime  
 Trime  
 Trime  
 407.  
 Trinit  
 Trinit  
 Triobli  
 Trioxy  
 Triph  
 Triph  
 Triph  
 Trithi  
 Trocke  
 Tropfe  
 Tropir  
 Tache  
 Tuff, :  
 877;  
 Turne  
 Tyrit,  
 Tyrosi  
 Ueberl  
 Ueber  
 Ueber  
 Ueberl  
 Ueber  
 228.  
 Ueber  
 Ueber  
 Ueber  
 Vol.  
 gani  
 Ueber  
 Undecy  
 Unterc  
 Unters  
 im  
 Reag  
 670.  
 Unters  
 Unters  
 tron  
 Unters  
 Unters  
 mitte  
 dung  
 180;  
 Unverk  
 phos  
 781.  
 Uranox  
 Uranaä

Valeral, Verb. gegen Zinkäthyl und Kalk 478.

Valerylhydroxyd 818.

Vanadinoxid 221, 222.

Vanadinoxidul, sp. G. 15; Zus. 219, 222.

Vanadinsäure, sp. G. 15; Vork. und Darst. 219, 221; Atomwärme 220; Vork. 861.

Vanadins. Ammoniak 221.

Vanadit, rhombischer, Zus. 826.

Verbenaöl, sp. G., optisches Verb. und Zus. 546, 549.

Verbindungen: Theoretisches über Rotation und physikalische Anziehung der Atome in chemischen Verb. 8; Beziehung der Constitution zur Atomwärme 48.

Verdampfung 62.

Verwandtschaft: latente und active Zustände 7; Beziehung zur Schwerkraft 8; chemischer Einfluss des Drucks 94; Modification der Verwandtschaft von Säuren und Basen durch neutrale Salze 120.

Verwesung: Wirkung der Fermente bei der Verwesung nach Pasteur 581.

Viburnum Lantana, Bestandtheile der Beeren 614.

Vicia Faba, Zus. der unter verschiedenen Bedingungen entwickelten Pflanze 607.

Violantin 626, 632.

Violursäure 626.

Violurs. Ammoniak 627.

Violurs. Baryt 628.

Violurs. Blei 628.

Violurs. Kali 627.

Violurs. Kalk 628.

Violurs. Magnesia 628.

Violurs. Natron 628.

Volum, Definition 10; spezifisches Volum, Beziehung zu Krystallf. und sp. G. 4; flüssiges spezifisches Volum, Beziehung zur Zus. 35; spezifisches Volum, Beziehung zur rationellen Formel 303.

Vulkane: Anal. der gasförmigen Emissionen des Vesuv 880, des sauren Wassers der Fumarolen des Popocatepetl 881.

Wärme, Zusammenhang des Leitungsvermögens der Gase zur Molecularbewegung 5 ff.; Beziehungen der

dynamischen Theorie zur Zusammensetzung 18; Temperatur des Kohlenpols im Volta'schen Lichtbogen 25; Zerfallen von Kohlensäure und Wasser in hoher Temperatur 27; sp. W. fester Körper 43; Beziehung der sp. W. zum Äquivalentgewicht 46; Best. der sp. W. schwefels. Salze 46; sp. W. von Flüssigkeiten 53; elementare sp. W. 54; sp. W. des Atoms 55; latente Wärme der Dämpfe 74; sp. W. elastisch-flüssiger Körper 77; Beziehungen der sp. W. elastisch-flüssiger Körper und ihrer Dichte oder Atomgewicht 83; Wärmeeffect des galvanischen Stroms 115.

Wage für mineralogische Zwecke 14.

Waizen: Zus. von altrömischem Waizen aus Pompeji 763.

Weizenpflanze, Entwicklungsphasen 607.

Wasit 199.

Wasiumoxyd, Darst. und Eigensch. 199; Identität mit Yttererde oder Ceroyd 201.

Wasser: Moleculargewicht 13; Dampf. im leeren und gasgefüllten Raum 18; Zerfallen in hoher Temperatur 27; Verb. beim Sieden 57; Spannk. 67; Siedep. 70; Verb. zu Schwefel 148; Gehalt an Ammoniak und salpetrig. Ammoniak 167 ff.; Ermittlung der Gase des Wassers 665; Seife zur Best. der Härte des Wassers 666; Best. des Wassers in der Borsäure 667; Best. des Kalks u. s. w. in Mineralwassern 678; Trocknen zusammenklebender Substanzen 698; Best. der organischen Substanz im Trinkwasser 701; Reinigen des Wassers für Färbereizwecke durch Kalkwasser 783.

Wasser, natürlich vorkommendes: Trinkbarkeit des Wassers bei einem Gehalt an organischen und unorganischen Stoffen 883; schlechtes Brunnenwasser der Münchener Vorstädte 883; Kalk-, Magnesia- und Schwefelsäuregehalt einiger Gewässer Thüringens 883; Wasser der Saale bei Dornburg 883; Wasser von Buttstädt 884, vom Frauenberge bei Sondershausen 884; Dniesterwasser bei Odessa 885; Regenwasser von Paris 885; Wasser des toten Meers 885; Soolwasser vom Salzberg bei Lechl 885;

- Kaiser- und Ludwigsbrunnen zu Hom-  
burg 886; Absatz der Sophienquelle  
zu Petersthal 887; Quellen von An-  
togast, Griesbach, Freiersbach, Peters-  
thal, Sulzbach und Rippoldsau 887;  
Schwefelquelle von Eilsen 889; Salz-  
quelle bei Essen 889; Sauerbrunnen  
von Matheis 890; Stahlquelle von  
Doberan 890; Soolquelle von Held-  
rungen 890; Soolwasser von Franken-  
hausen 890; Therme von Wildbad-  
Gastein 891; Schwefelquelle im Sauer-  
hof bei Baden (Wien) 891; Quelle  
von Johannesbrunn bei Troppau 892;  
Wasser des Johannishads 892, des  
Carlsbader Sprudels 898; Soolquelle  
von Csiz 894; Natronquellen von  
Lippik 894; Brunnenwasser von Veen-  
huizen und Samarang 895; Mineral-  
wasser von Tjablong 896, von Peka-  
longan 897, von Bourbonne-les-Bains  
897, von Vittel 897, von Sail-lès-  
Châteaumorand 897, von Boulou 897,  
von Dinan 898, vom Monte-Catino  
898, von Monrépos 899, von Dorpat  
900.
- Wasserdampf, sp. W. 84, 85; als Ur-  
sache von Spectrallinien 108.
- Wasserglas, Verh. gegen Wasser und  
Salze 748 ff.; Anw. zur Seifenbe-  
reitung 749.
- Wasserstoff, Diffusion 20, 23 ff.; sp.  
W. 80, 83; Absorbirbarkeit durch  
Kohle 89; Spectrum 111; als Be-  
standtheil der ausgeathmeten Luft 688.
- Wasserstoffamalgam 288.
- Wasserstoffhyperoxyd, Bild. durch Ozon  
185; bei Oxydationsprocessen 143;  
Verh. gegen Jodkalium und Eisen-  
oxydsalz 144; Verh. zu Chlorbrom  
156; Bild. im Blut beim Athmen  
und Verh. gegen die Blutbestand-  
theile 689.
- Wein: Behandlung des frischen rothen  
Weins 769; Bouquet der Weine  
770 ff.; Best. der zusammengesetzten  
Aether im Wein 771, 778; Natur  
der im Wein enthaltenen Säuren  
772, 774; in Aether lös. Stoffe des  
Weins 772; Einfluß des atmosphä-  
rischen Sauerstoffs bei der Weinber-  
eitung 767; Bereitung des Schaufel-  
weins (vin de pelle) 768; Kohlen-  
säure- und Stickstoffgehalt des For-  
michou-Weins 768.
- Weinstei  
880 p  
im W  
Weins.  
Weins.  
Weins.  
Weins.  
Zus. 1  
Weins. 1  
Weins. 1  
Weins. 8  
fermen  
Weins. 1  
Weinstei  
sälechu  
Wermuth  
säure  
Zus. 5  
Wernerit  
Wintergr  
Wismuth  
286.  
Wismuth  
trero g  
bacher  
Wolfram  
Persc  
miners  
(Miner  
Wolfram  
Wolfram  
213 ff.  
Wolfram  
Wolfram  
Wolfram  
Wolfram  
Wolle:  
gehalt  
telst 8  
Wurmsa  
gegen  
Jod 5  
Xanthop  
Xylochl  
Zersetzu  
löslich  
Zimmtsä  
Zincolev  
Zink, 8  
477;  
wendt  
Destil

Zinkäthyl, Darst. aus Quecksilberäthyl 473, aus Jodäthyl mit Zinknatrium 477; Verh. gegen mehrere Aldehyde und Acetone 477, gegen Chlorsilicium 480.

Zinkamalgam 282.

Zinkamyl, Darst. aus Quecksilberamyl 478.

Zinkanil, salss. 411; brom-, jodwasserstoffs. und schwefels. 412.

Zinkblende, Krystallf. 797.

Zinkblüthe aus Spanien, Anal. 802.

Zinkjodamyl 478.

Zinkmethyl, Verh. gegen chlorkohlens. Aethyl und -Methyl 474, gegen kohlens. Methyl 475; Darst. aus Jodmethyl mittelst Zink 475, aus Quecksilbermethyl 478.

Zink-Natrium (zu Jodäthyl), Darst. 477.

Zinkoxyd, directe Gewinnung aus Zink-erzen 786.

Zinkoxydhydrat, Krystallf. 236.

Zinksilicat, Anal. 819.

Zinkspath aus Spanien, Anal. 834.

Zinn : kryst. Zinnhüttenproducte von Schlackenwalde 289; Erk. mit Hämat-oxylin 664.

Zinnäthyl, Verh. gegen Titanchlorid, Natrium u. s. w. 470.

Zinnamalgam 282.

Zinnchlorür : Aufbewahrung der titrirten Lösung 719.

Zinnoxid, Trennung von Wolframsäure 678.

Zucker : Eigensch. des Zuckers aus myrons. Kali 509; verschiedene Zuckerarten im Honig 574; Zers. durch Kupferoxydkali 575; gährungsfähiger Zucker aus Cellulose der Schlangenhaut 650; volumetrische Best. 708; saccharimetrische Best. 709; Best. in der Leber 710, im Bier 711.

Zuckerfabrikation : Behandlung der Runkelrüben und Klären des Zuckersaftes 765; Fällbarkeit des Zuckers durch Strontian- und Kalkhydrat 766.

Zündhölzer, Entzündlichkeit verschiedener Arten 746.

Zusammendrückbarkeit von Gasen 87.

Zusammensetzung, Beziehung zur Krystallf. 3 ff., zum sp. G. und sp. Vol. 4 ff.; zur Wärme 13; Beziehung zur Dampfdr. 81, zum sp. Vol. 84, zur sp. W. 43, 46.

Zymiques 579.

## Berichtigungen.

Seite 3, Zeile 2 von unten lies Hetermorphie statt Heteromerie.

„ 26, „ 1 von unten lies Instit. 1863, 393 statt Instit. 1863, 193.

„ 60, „ 5 von oben lies M. Berthelot statt H. Berthelot.

„ 102, „ 8 von oben lies der sechsten in der Reihe statt der fünften in der Reihe.

„ 574, „ 3 von unten lies Bull. soc. chim. [3] II, 60 statt Bull. soc. chim. VI. 60.

„ 703, „ 2 von unten lies Chem. News VIII, 177 statt Chem. News VIII, 171.

„ 916, „ 26 von oben lies Berthelot (M.) statt Berthelot (H.)

Im Verlage von Fr. Vieweg und S  
erschienen und durch jede Buchhandlung zu

## **Graham-Otto ausführliches Lehrbuch**

**Vierte umgearbeitete Auflage**

**Erster Band** : Physikalische und theoretisch  
H. Kopp und F. Zamminer, Profess  
Gießen. Zweite Auflage. In 2 Abthei  
eingedruckten Holzschnitten. Gr. 8. Ge

Erste Abtheilung : Physikalische  
H. Kopp und F. Zamminer. P

Zweite Abtheilung : Theoretische  
ziehungen zwischen chemischen  
schaften von H. Kopp. Preis 2

**Zweiter Band** : Unorganische Chemie von D  
nalrath und Professor der Chemie am C  
schweig. Vierte umgearbeitete Auflage  
Text eingedruckten Holzschnitten und ein  
In 3 Abtheilungen. Gr. 8. Geh.

Erschienen ist : Abth. I., Lief. 1. ;  
Abth. III., complett in 12 Lieferungen. P

**Dritter und vierter Band** : Organische Chem  
Professor der Chemie an der Universität  
Text eingedruckten Holzschnitten. Gr. 8.

Erschienen ist : Dritter Band, co  
Vierter Band, erste Abtheilung in 9  
Lieferung 15 Sgr.

---

## **Anleitung zur quantitativen chemischen Für Anfänger und Geübte**

von  
**Dr. C. Remigius Fr**

Herzogl. Nassauischem Geh. Hofrath, Director des  
Wiesbaden und Professor der Chemie, Phys  
landwirthschaftlichen Institute

Mit 190 in den Text eingedruck

**Fünfte stark vermehrte und ver  
gr. 8. geh. Preis 5**

---

In O. W. Kreidel's Verlag in Wiesbaden ist erschienen und durch  
alle Buchhandlungen des In- und Auslandes zu beziehen :

**Anleitung zur qualitativen und quantitativen**

## **ANALYSE DES HARNS.**

**Zum Gebrauche für Mediciner und Pharmacenten**

bearbeitet von

**Dr. C. Neubauer u. Dr. J. Vogel.**

**Befürwortet von Professor Dr. R. Fresenius.**

**Vierte sehr verbesserte und bedeutend vermehrte Auflage.**

**Mit 3 lith. Tafeln, 1 Farbentabelle und 28 Holzschnitten.**

**Groß Octav. Geheftet. Preis 2 Thlr. 12 Ngr.**

---

**Verlag von Fr. Vieweg und Sohn in Braunschweig.**

**(Zu beziehen durch jede Buchhandlung.)**

**Handwörterbuch**

## **der reinen und angewandten Chemie.**

**Begründet von Dr. v. Liebig, Dr. J. C. Poggendorff  
und Dr. Fr. Wöhler.**

**Erster und zweiter Band. Zweite Auflage, die Buchstaben A bis E  
enthaltend, bearbeitet in Verbindung mit mehreren Gelehrten. Re-  
digirt von Dr. Herm. v. Fehling. In Lieferungen von 8 Bogen.**

**Erschienen ist :**

**Erster Band in 8 Lieferungen.**

**Zweiten Bandes erste Abtheilung in 9 Lieferungen.**

**„ „ zweite Abtheilung in 10 Lieferungen.**

**„ „ dritte Abtheilung in 9 Lieferungen.**

Die neue Auflage des Handwörterbuches der Chemie, welche sich  
vorläufig nur auf die beiden ersten Bände (die Buchstaben A — E) des-  
selben erstreckt, ist jetzt vollständig erschienen.

Der Gesamtpreis der beiden Bände (36 Lieferungen) beträgt  
24 Thlr.

An sie lehnen sich der dritte und die folgenden Bände, welche erst  
in neuerer Zeit erschienen, in erster Auflage an.

Es erschien von diesen Bänden bis jetzt :

**Dritter bis sechster Band. Die Buchstaben F bis R enthaltend. In  
25 Lieferungen. Redigirt von Dr. Herm. Kolbe. Mit zahlreichen  
in den Text eingedruckten Holzschnitten.**

**Siebenter und achter Band, redigirt von Dr. Herm. v. Fehling  
und Dr. H. Kolbe (Bd. VII, Lieferung 1—8; Bd. VIII, Lieferung  
1—9; Bd. IX, Lieferung 1—6). gr. 8. fein Velinpapier. geh.  
Preis jeder Lieferung 20 Sgr.**

Der **Schluss** des neunten Bandes, und damit des **ganzen**  
Werkes, befindet sich unter der Presse.







$4x^2 + 2x + 1 = 100$

$4x^2 + 2x - 99 = 0$



